

# ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE · BAND 30 · HEFT 4 · OKTOBER 1937

## Über die Gültigkeitsgrenzen des Resonanzprinzips der Umladung

Von Franz Wolf

(Mit 13 Abbildungen)

Übersicht: I. Ergebnisse neuer Umladungsmessungen. — II. Zusammenstellung des gesamten Versuchsmaterials. — III. Prüfung des Resonanzprinzips: 1. Resonanzkurven; 2. Verschiedene Möglichkeiten beim umladenden Stoß; 3. Strenge Resonanz; 4. Kleine Resonanzverstimmungen; 5. Große negative Resonanzverstimmungen; 6. Große positive Resonanzverstimmungen. — Zusammenfassung.

Nachdem aus meinen früheren Arbeiten<sup>1)</sup> eine ganze Reihe von experimentellen Erfahrungen über Umladungsvorgänge zur Verfügung steht, sollen im folgenden die Gültigkeitsgrenzen des Resonanzprinzips für die Umladung zwischen langsam bewegten Ionen und Gasmolekülen einer systematischen Prüfung unterzogen werden. Auf Grund der Einzelergebnisse verschiedener vorangehender Experimentaluntersuchungen<sup>2)</sup> haben zuerst Kallmann und Rosen dieses Prinzip formuliert und quantenmechanisch begründet<sup>3)</sup> sowie seine Richtigkeit an zahlreichen Stoßversuchen erprobt<sup>4)</sup>. Danach ist die Ausbeute an umladenden Stößen eine Funktion des Unterschiedes  $\Delta = E_n - E_i$  zwischen der vom Strahlion bei seiner Neutralisierung abgegebenen Energie  $E_n$  und der zur Ionisation des getroffenen Gasmoleküls aufgewandten Arbeit  $E_i$ . Je weniger beide Größen voneinander verschieden sind, eine desto größere Umladungsausbeute ist zu erwarten. Für  $\Delta = 0$  soll sie ein Maximum erreichen und mit wachsendem  $|\Delta|$ , für beide Vorzeichen symmetrisch, ziemlich

1) Hierher gehörige Arbeiten zitiere ich wie früher: F. Wolf, Ann. d. Phys. 23. S. 627. 1935 kurz „II“; 25. S. 737. 1936: „IV“; 27. S. 543. 1936: „VI“; 28. S. 361. 1937: „VIII“; 28. S. 438. 1937: „IX“; 29. S. 33. 1937: „X“.

2) Literatur vgl. vor allem im folgenden Zitat, S. 66.

3) H. Kallmann u. B. Rosen, Ztschr. f. Phys. 61. S. 61. 1930.

4) H. Kallmann u. B. Rosen, a. a. O. sowie Ztschr. f. Phys. 64. S. 806. 1930.

rasch nach Art einer Resonanzkurve abfallen. Allerdings gilt diese einfache Form der Gesetzmäßigkeit nur für den Fall, daß bei den Zusammenstößen allein Umladung ohne irgendeine Anregung der Partner stattfindet. Besteht bei dem Zusammenstoß außer dem reinen Austausch eines Elektrons eine energetische Wahrscheinlichkeit für die Aufnahme quantenhafter Anregungsarbeit, was bei positivem  $\Delta$ , vor allem, wenn Moleküle mit im Spiel sind, leicht der Fall sein kann, so werden die Überlegungen verwickelter. Hierauf wird später im einzelnen einzugehen sein.

Ich gebe im folgenden zur Vervollständigung der experimentellen Unterlagen zunächst neue Umladungsmessungen bei einigen geeignet ausgewählten Paaren von Stoßpartnern wieder, wodurch noch vorhandene Lücken in der Reihe der möglichen Resonanzverstimungen  $\Delta$  ausgefüllt werden. Anschließend soll dann an Hand des gesamten jetzt vorliegenden Erfahrungsmaterials untersucht werden, wie weit das Resonanzprinzip bei Variation der Resonanzverstimung  $\Delta$  sowie der Geschwindigkeit der stoßenden Ionen das tatsächliche Verhalten richtig wiedergibt.

#### I. Ergebnisse neuer Umladungsmessungen

Mittels des in Arbeit „VI“ entwickelten Verfahrens wurde an sechs verschiedenen Stoßvorgängen die Abhängigkeit des Umladungsquerschnitts von der Geschwindigkeit der Strahlionen zwischen rund 30 und 1020 Volt untersucht. Die Meßergebnisse sind in den Abb. 1—6 niedergelegt. Für die Anlage der Abbildungen und die Bedeutung der Punkte sowie der beigefügten senkrechten Striche gilt das früher wiederholt gesagte.

Die Abb. 1—3 beziehen sich auf Stöße mit wachsender *negativer* Resonanzverstimung. Der jeweilige Wert von  $\Delta$  wurde den Abbildungen beigefügt. Wie man sieht, ist die Ausbeute an umladenden Stößen hier durchweg sehr klein. Deutliche Anomalien auf der Seite kleinster Geschwindigkeiten wie bei den meisten Stoßvorgängen mit kleiner Resonanzverstimung von „VI“ sind nicht zu erkennen. Allenfalls bei  $N_2^+ \rightarrow Ne$  in Abb. 1 mag gegen  $5,5 \sqrt{\text{Volt}}$  hin ein schwacher Wiederanstieg erfolgen, der aber auch durch Meßunsicherheiten vorgetäuscht sein könnte. Dagegen muß man die ganzen Kurven ihrem Charakter nach als anomal bezeichnen. Denn die theoretischen Überlegungen<sup>1)</sup> verlangen einen monotonen Anstieg des Umladungsquerschnitts mit wachsender Strahlenergie bis zu einem Maximum, das nach allen bisherigen Erfahrungen erst bei

1) Vor allem H. S. W. Massey u. R. A. Smith, Proc. Roy. Soc. A. 142. S. 142. 1933.

vielen tausend Volt zu erwarten ist. Die gemessenen Umladungskurven fallen aber durchweg nach einem flachen Maximum in der Gegend von 200—400 Volt gerade gegen die größten untersuchten Geschwindigkeiten von etwa 1000 Volt hin bis fast auf den Wert 0 ab ohne die geringste Andeutung des erwarteten Anstiegs. Ähnliche Fälle waren auch in Arbeit „VI“ schon beobachtet. Auf der Seite negativer  $\Delta$  fehlte bei  $N^+ \rightarrow H_2$  und  $Ne^+ \rightarrow He$ , bei positiven  $\Delta$  für  $N_2^+ \rightarrow H_2$  und  $Ar^+ \rightarrow H_2$  jedes Anzeichen für eine Zunahme

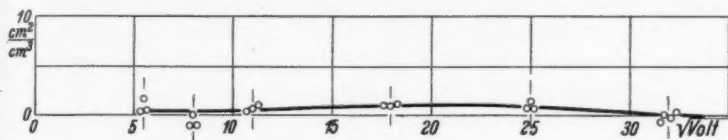


Abb. 1. Umladungsquerschnitt bei  $N_2^+ \rightarrow Ne$ .  $\Delta = - 5,96$  Volt

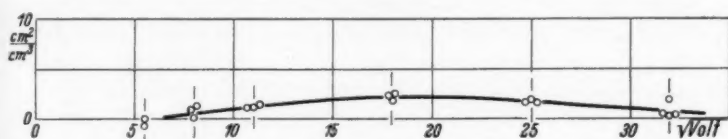


Abb. 2. Umladungsquerschnitt bei  $N^+ \rightarrow Ne$ .  $\Delta = - 7,01$  Volt

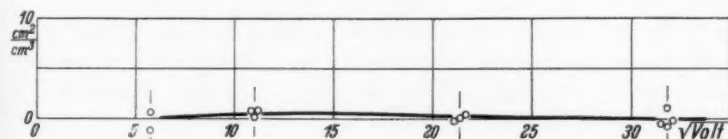


Abb. 3. Umladungsquerschnitt bei  $N_2^+ \rightarrow He$ .  $\Delta = - 8,96$  Volt

der Umladung mit wachsender Strahlenergie. Vielleicht darf man bei den neuen wie bei diesen alten Fällen erwarten, daß der vorausgesagte Anstieg erst bei größeren, von meinen Messungen nicht erfaßten Geschwindigkeiten einsetzt. Dann wären die bisher beobachteten Kurvenstücke den früher in vielen Fällen bei kleinster Strahlenenergie gefundenen anomalen Maxima zu vergleichen, die sich hier nur über einen viel größeren Geschwindigkeitsbereich erstreckten. Messungen bei großen Strahlenergien sollen diese Fragen aufklären.

Die Abb. 4—6 zeigen die Umladung bei Stoßvorgängen mit wachsender positiver Resonanzverstimmung. Hier ist die Ausbeute groß, der Kurvencharakter aber nicht einheitlich. Abb. 4 und 5

liefern ohne Anomalie den theoretisch erwarteten Anstieg mit zunehmender Geschwindigkeit. In Abb. 6 ist wieder schwer zu entscheiden, ob nur Meßunsicherheiten oder irgendwelche Anomalien

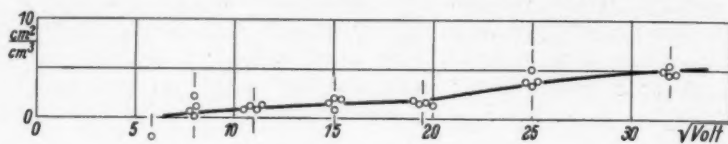


Abb. 4. Umladungsquerschnitt bei  $\text{He}^+ \rightarrow \text{Ne}$ .  $\Delta = +3,00$  Volt

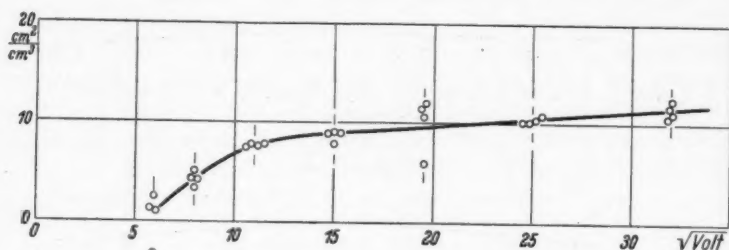


Abb. 5. Umladungsquerschnitt bei  $\text{Ne}^+ \rightarrow \text{N}_2$ .  $\Delta = +5,96$  Volt

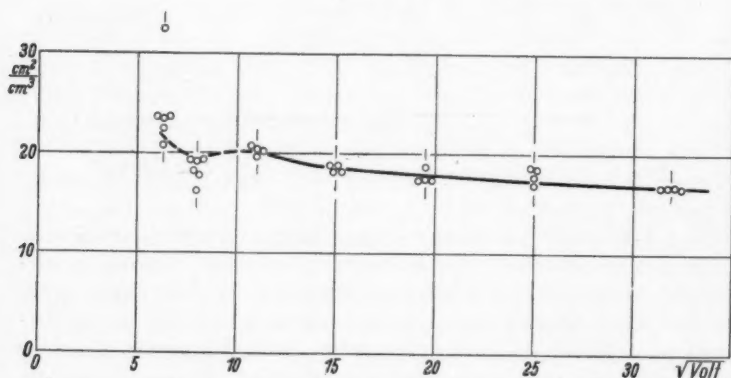


Abb. 6. Umladungsquerschnitt bei  $\text{He}^+ \rightarrow \text{N}_2$ .  $\Delta = +8,96$  Volt

den welligen Verlauf bei kleinster Strahlenergie verursachen. Im übrigen ist gerade diese Kurve außerordentlich merkwürdig. Es befindet sich keine ähnliche unter sämtlichen bisher untersuchten Fällen mit Resonanzverstimmung. Der Verlauf erinnert aber an



die Umladung bei Stößen mit strenger Resonanz. Um zu einer Deutung zu gelangen, muß man beachten, daß neben der Umladung hier zweifellos auch Anregung des  $N_2$ -Moleküls stattfindet, worauf in Abschn. III, 6 noch zurückzukommen sein wird.

## II. Zusammenstellung des gesamten Versuchsmaterials

Die Abb. 7 gibt eine Übersicht über das gesamte jetzt zur Verfügung stehende Versuchsmaterial. Sie umfaßt allerdings nur die Stoßvorgänge mit Resonanzverstimmung. Solche unter strenger Resonanz, die bereits in Arbeit „X“ zusammengestellt sind, werden in dem später folgenden Abschn. III, 3 gesondert behandelt. Neben den Beträgen von  $\Delta$ , die in Abb. 7 nach unten wachsen, wurden in gleichem Maßstab links die Umladungskurven mit negativer, rechts diejenigen mit positiver Resonanzverstimmung eingezeichnet. Die Abszisse läuft in jedem Teilbildchen von 0—40  $\sqrt{\text{Volt}}$ , die Ordinate von 0—60  $\text{cm}^{-1}$ . Die Herkunft einer jeden Kurve ist jeweils in Klammern durch die römische Ziffer der betreffenden Veröffentlichung angegeben.

Im einzelnen ist zu dieser Übersicht noch folgendes zu bemerken: Der größte Teil der Meßergebnisse stammt aus Arbeit „VI“. Neben der hieraus entnommenen Kurve für  $H^+ \rightarrow Ar$  ist in dasselbe Teilbildchen unter  $\Delta = -2,16$  Volt auch diejenige für  $D^+ \rightarrow Ar$  von „VIII“ gestrichelt eingetragen. Sechs weitere Fälle wurden aus dem Kap. I der vorliegenden Veröffentlichung (bezeichnet mit „XI“) entnommen. In Arbeit „IX“ waren ferner insgesamt 5 verschiedene Stoßvorgänge von Alkaliionen untersucht, die alle unter großer negativer Resonanzverstimmung ablaufen. Da hierbei durchweg praktisch die Umladung Null gefunden wurde, habe ich nur die beiden Extremfälle größter und kleinster Resonanzverstimmung unten links in die Übersicht der Abb. 7 aufgenommen. Dazwischen sind also noch drei weitere Kurven desselben Charakters liegend zu denken.

Schließlich stehen aus Arbeit „IV“ noch Umladungsmessungen an  $H_3^+ \rightarrow Ne$  und  $He^+ \rightarrow Ar$  mit  $\Delta = -6,10$  bzw.  $+8,78$  Volt zur Verfügung. Diese Kurven durften in die vorliegende Zusammenstellung allerdings nicht unverändert übernommen werden weil sie noch mittels meines älteren Verfahrens von „II“ gewonnen waren, das systematisch zu große Querschnittswerte lieferte. Durch den in „VI“, Abschn. IV, 1, durchgeführten Vergleich an  $H_3^+ \rightarrow Ar$  zwischen den Messungen mittels der alten und der neuen Methode sind jedoch die Mittel vorhanden, um die alten Ergebnisse auf ihre richtige Größe umzurechnen. Bei  $H_3^+ \rightarrow Ne$ , wo früher schon die

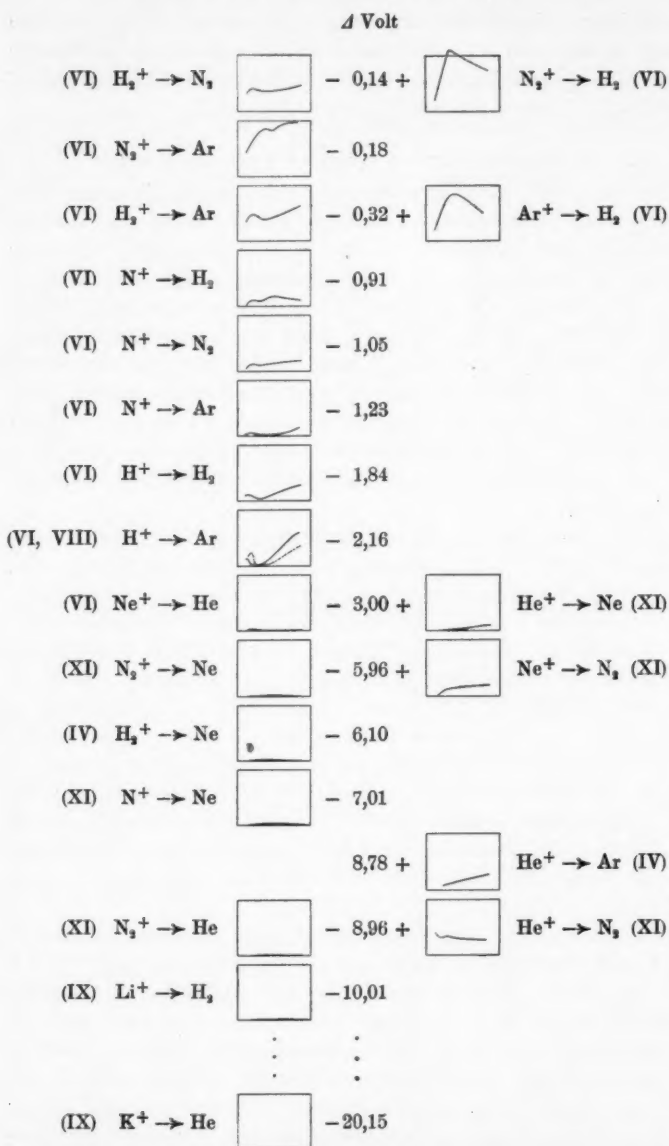


Abb. 7. Übersicht über sämtliche untersuchten Umladungsvorgänge mit Resonanzverstimmung, geordnet nach wachsenden Beträgen von  $\Delta$

Umladung durchweg fast Null war, wird die Abänderung kaum merklich. Dagegen verkleinern sich die Werte für  $\text{He}^+ \rightarrow \text{Ar}$  erheblich. Ich habe, um die neu abgeleiteten Umladungsquerschnitte für  $\text{He}^+ \rightarrow \text{Ar}$  deutlicher als durch Abb. 7 festzuhalten, die verbesserte Kurve gesondert in größerem Maßstab in Abb. 8 wieder gegeben, in die auch die frühere Kurve von „IV“ gestrichelt eingetragen ist. Die Genauigkeitsgrenze dieser Umrechnung wird in Abschn. III, 6 noch besonders besprochen werden.

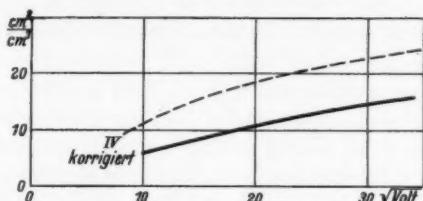


Abb. 8. Umrechnung der Umladungskurve für  $\text{He}^+ \rightarrow \text{Ar}$ .  $\Delta = + 8,78$  Volt

Nach dieser Angleichung stützen sich sämtliche Messungen der Abb. 7 auf ein und dasselbe Versuchsverfahren von „VI“, dessen Zuverlässigkeit dort eingehend diskutiert wurde. Die verschiedenen Kurven sind danach ohne Vorbehalt untereinander vergleichbar.

### III. Prüfung des Resonanzprinzips

#### 1. Resonanzkurven

Die Prüfung des Resonanzprinzips gestaltet sich am übersichtlichsten, wenn man bei festgehaltener Strahlenergie die Ordinaten sämtlicher gemessener Umladungskurven über der zugehörigen Resonanzverstimmung  $\Delta$  aufträgt. Dies ist in den folgenden Abb. 9—12 für 4 verschiedene Energien, nämlich für 1024 Volt ( $32,0 \sqrt{\text{Volt}}$ ) 484 Volt ( $22,0 \sqrt{\text{Volt}}$ ), 196 Volt ( $14,0 \sqrt{\text{Volt}}$ ) und 64 Volt ( $8,0 \sqrt{\text{Volt}}$ ) — in wenigen Fällen unter geringer Extrapolation der Meßkurven — durchgeführt. Zur Sicherheit ist dabei von den großen Originalzeichnungen ausgegangen, in denen früher der jeweilige Kurvenverlauf aus den Einzelmessungen abgeleitet wurde. In der Umgebung von  $\Delta = 0$  sind fast alle Kombinationen von Stoßpartnern, die sich unter Verwendung der Gase He, Ne, Ar,  $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$  und ihrer Ionen überhaupt zusammenstellen lassen, tatsächlich beobachtet. Bei größeren Beträgen von  $\Delta$  dagegen habe ich aus einer größeren Reihe von Möglichkeiten nur einige Beispiele ausgewählt, die das Charakteristische wohl hinreichend deutlich zeigen. Trotzdem wurden die Einzelpunkte der Abb. 9—12 einfach durch Polygonzüge mit-

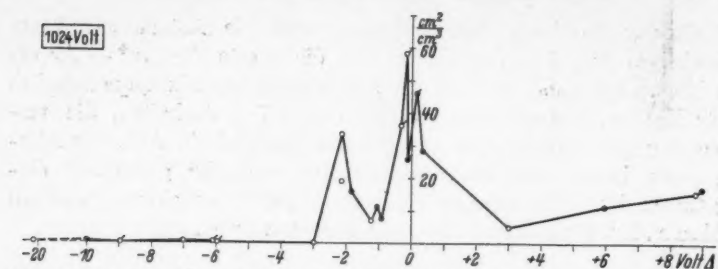


Abb. 9. Umladungsquerschnitte in Abhängigkeit von der Resonanzverstimmung bei 1024 Volt

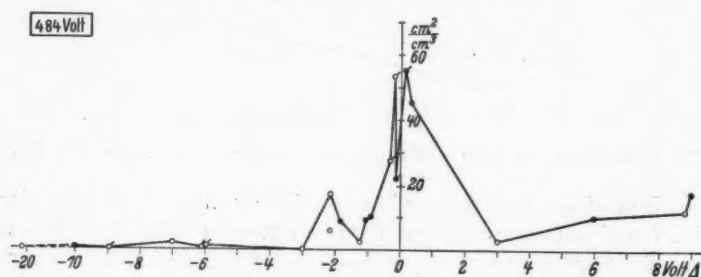


Abb. 10. Dgl. bei 484 Volt

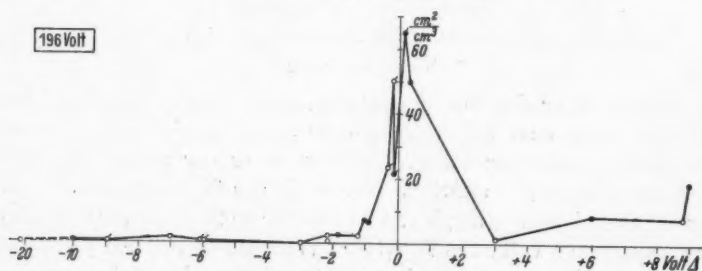


Abb. 11. Dgl. bei 196 Volt

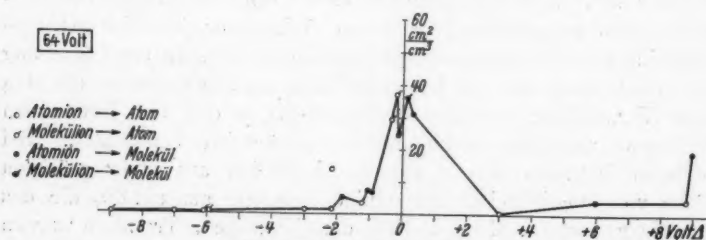


Abb. 12. Dgl. bei 64 Volt

einander verbunden. Die Verbindungslinien geben also nicht streng den wahren Sachverhalt im Bereich zwischen den Beobachtungspunkten an, sondern würden durch weitere Einzelmessungen sicher noch verändert werden. Die nicht in den Kurvenzug einbezogenen Punkte bei  $-2,16$  Volt gehören zu dem Stoß  $D^+ \rightarrow Ar$ .

Bei dieser Darstellung sollten die Meßpunkte nach der einfachen Form des Resonanzprinzips alle auf einer glatten Resonanzkurve liegen, die bei  $\Delta = 0$  ihr Maximum hat und nach beiden Seiten hin symmetrisch abfällt. Allerdings gilt dies nur unter der Voraussetzung, daß bei allen Stößen die Wechselwirkungsenergien zwischen den Partnern gleich und zwar etwa gleich denjenigen zwischen einem Wasserstoffatom und einem Wasserstoffion sind. Da dies in Wirklichkeit sicher nicht zutrifft, ist nur qualitative Übereinstimmung der Beobachtungen mit einer glatten Kurve zu erwarten, und man muß aus dem starken Herausfallen einzelner Punkte sofort auf eine besondere Eigenart der Wechselwirkungsenergien schließen können.

## 2. Verschiedene Möglichkeiten beim umladenden Stoß

Bevor solche Überlegungen aber überhaupt zulässig sind, muß für jeden Stoßvorgang zunächst feststehen, ob er auch wirklich bei der richtigen Abszisse  $\Delta$  in die Darstellung eingetragen ist. Bisher war nämlich bei der Berechnung der Resonanzverstimmungen  $\Delta = E_n - E_i$  immer von der Energie  $E_n$  zur Neutralisation des unangeregten Strahlions in eine unangeregte neutrale Partikel und ebenso von der Ionisierungsarbeit  $E_i$  des getroffenen Teilchens vom Grundzustand aus und ohne Anregung des entstehenden Ions ausgegangen, und hiernach sind die Abb. 9—12 gezeichnet. Es besteht aber immer die Möglichkeit, daß die Umladung sich nicht zwischen den Grundniveaus sondern zwischen irgendwelchen angeregten Zuständen der Stoßpartner vollzieht, was sofort andere tatsächliche Energien  $E_n$  und  $E_i$  und damit ein verändertes  $\Delta$  liefern muß. Um hier klar zu sehen, seien 4 grundsätzliche Möglichkeiten unterschieden. Die beiden ersten beziehen sich auf den Fall, daß ein Partner sich bereits *vor dem Stoß* in einem höheren Anregungszustand befindet:

*Fall A.* Das Strahlion ist vor der Umladung als Folge seiner Erzeugung durch Elektronenstoß angeregt. Bei seiner Neutralisierung im Umladungsstoß steht dann ein größeres  $E_n$  als im unangeregten Fall zur Verfügung,  $\Delta$  fällt größer aus. Der betreffende Meßpunkt wäre in den Abb. 9—12 entsprechend weiter rechts einzutragen. — Tatsächlich sind bei allen hier als Geschosse benutzten Partikeln Spektrallinien beobachtet, die auf einen Elektronensprung im Ion unmittelbar nach seiner Erzeugung durch den Elektronenstoß hin-

weisen. Doch dürfte die Wahrscheinlichkeit für derartige gleichzeitige Anregungen des Ions während seines Erzeugungsvorgangs ganz allgemein klein sein, gegenüber derjenigen für die bloße Ionisation, da dann ja außer der Abtrennung des ersten Elektrons gleichzeitig noch ein zweites auf ein höheres Niveau gehoben werden muß. Jedenfalls ist für die Anregung verschiedener Ar II-Linien nur knapp der tausendste Teil der Ausbeute gefunden<sup>1)</sup> wie für die reine Ionisierung des Ar. Man wird daher im Strahl fast ausschließlich Ionen erwarten dürfen, bei denen sich das Leuchtelektron im Grundzustand befindet. Für die Moleküliationen  $H_2^+$  und  $N_2^+$  besteht daneben aber noch die Möglichkeit, daß irgendein höherer Rotations- oder Schwingungszustand durch den Elektronenstoß angeregt wird. Hierbei darf man wie bei allen folgenden Betrachtungen in erster Annäherung von der Rotation ganz absehen, da die diesbezüglichen Quanten schon beim Wasserstoff nur einige Hundertstel Volt betragen und beim Stickstoff wegen des größeren Trägheitsmoments noch viel kleiner sind. Anders liegen die Dinge für die Aufnahme von Schwingungsenergie. Bei der Beschießung von Wasserstoff mit Elektronen fanden zahlreiche Autoren<sup>2)</sup> eine merkliche Bildung von  $H_2^+$  erst bei einer Elektronenenergie, die um etwa 0,5 Volt größer als die Ionisierungsspannung von 15,37 Volt des  $H_2$  ist. Wenn später Bleakney<sup>3)</sup>  $H_2^+$ -Ionen auch schon genau von der Ionisierungsspannung an nachweisen konnte, so beginnt doch seine Ausbentekurve ebenfalls erst bei etwas größerer Elektronenenergie, steiler anzusteigen. Demnach wird offenbar bei allen diesen Versuchen in der Regel während der Ionisierung des  $H_2$  durch Elektronenstoß gleichzeitig etwa 0,5 Volt Schwingungsenergie im entstehenden Ion aufgespeichert. Es muß allerdings fraglich bleiben, ob dies auch noch für den Fall gilt, daß das Wasserstoffgas wie bei allen meinen Versuchen mit Elektronen der verhältnismäßig großen Energie von 80–100 Volt beschossen wird. — Ganz Analoges gilt auch für die Bildung von  $N_2^+$  aus  $N_2$  durch Elektronenstoß. Erst bei der Elektronenenergie von 15,8 Volt werden Moleküliationen in merklicher Menge beobachtet, während die spektroskopisch ermittelte Ionisierungsspannung bei 15,51 Volt liegt. Der Fall A liefert also als einzige zu beachtende Ergebnisse, daß bei Stößen des  $H_2^+$ -Ions möglicherweise mit einer Vergrößerung des  $\Delta$ -Werts um 0,5 Volt, bei solchen des  $N_2^+$  um 0,3 Volt zu rechnen ist.

1) O. Fischer, *Ztschr. f. Phys.* **86**. S. 646. 1933.

2) Vgl. hierfür und für das Folgende vor allem W. de Groot u. F. M. Penning in *Hdb. d. Phys.* Bd. 23/1.

3) W. Bleakney, *Phys. Rev.* **40**. S. 496. 1932.

*Fall B.* Prinzipiell könnte auch das beschossene Gasmolekül sich vor dem Umladungsstoß in einem angeregten Zustand befinden. Dadurch würde  $E_i$  kleiner,  $\Delta$  also wieder vergrößert. — Bei Zimmertemperatur verharrt nun aber selbstverständlich jedes Gas elektronenmäßig im Grundzustand, und dasselbe darf bei den Molekülgasen auch für den Schwingungszustand angenommen werden. Der Fall B spielt daher für das Folgende keine Rolle.

Die restlichen beiden Fälle beziehen sich auf die Möglichkeit, daß *nach dem Umladungsstoß* einer der Partner angeregt zurückbleibt. Sie unterscheiden sich von den bisherigen grundsätzlich dadurch, daß gerade das Resonanzprinzip für solche Vorgänge dann eine besondere Wahrscheinlichkeit voraussagt, wenn ihr Eintreten während der Umladung gleichzeitig eine Verminderung des Betrags von  $\Delta$  zur Folge hat, wenn hierdurch also eine bessere Resonanz, d. h. möglichste Gleichheit der insgesamt abgegebenen und aufgenommenen Quantenenergie herbeigeführt wird. Daß diese Auffassung richtig zu sein scheint, geht nicht nur aus den Umladungsversuchen von Kallmann und Rosen hervor, sondern noch unmittelbarer weisen hierauf zahlreiche spektroskopische Beobachtungen, vor allem von Paschen und seinen Mitarbeitern, hin. Beispielsweise fand Takahashi<sup>1)</sup> bei einer Hohlkathodenentladung in Heliumgas, dem wenig Cadmiumdampf beigemischt war, eine ungewöhnlich starke Anregung bestimmter Funkenlinien des Cd. Dabei stimmt der Energiebetrag, der zur Ionisation des Cd und zur gleichzeitigen Anregung des entstehenden  $\text{Cd}^+$  auf das Ausgangsniveau dieser Linien nötig ist, ziemlich genau mit demjenigen überein, den in der Entladung vorhandene  $\text{He}^+$ -Ionen bei ihrer Neutralisierung abgeben. Es findet hier offensichtlich bevorzugt Umladung unter möglichst vollständigem Austausch der Quantenenergie statt.

*Fall C.* Die Strahlpartikel bleibt nach ihrer Neutralisation angeregt. Dies bedeutet eine Verringerung der Energie  $E_n$ . Also wird  $\Delta$  verkleinert, der betreffende Punkt muß in den Abb. 9—12 entsprechend nach links rücken. — Will man diese Möglichkeit bei den untersuchten Stoßvorgängen prüfen, so genügt es nicht, nur die durch Auswahlregeln oder Elektronenstoßversuche bekannten Übergänge zu beachten, sondern man muß alle überhaupt möglichen Anregungsstufen in Betracht ziehen, da über die Übergangswahrscheinlichkeiten bei den Umladungsprozessen von vornherein gar nichts bekannt ist. Bei den benutzten atomaren Strahlpartikeln im neutralen Zustand

1) Y. Takahashi, Ann. d. Phys. [5] 3. S. 27. 1929.



sind nun aber selbst die niedrigsten Anregungsstufen meist sehr groß. Sie betragen für:

N . . . . .	2,37 Volt <sup>1)</sup>
H . . . . .	10,15
Ar. . . . .	11,49
Ne. . . . .	16,54
He . . . . .	19,72

In keinem der in Abb. 7 oder Abb. 9—12 gezeichneten Fälle würde hiernach, wie man leicht prüft, eine nach der Umladung verbleibende Anregung der atomaren Strahlpartikel einen kleineren Wert  $|A|$  liefern als der in den Abbildungen vorausgesetzte Übergang ins Grundniveau. Immer würde man mit Anregung eine weit auf der negativen Seite liegende große Resonanzverstimmung erhalten. Dasselbe gilt, wenn auch nicht so ausgeprägt, ebenfalls für die molekularen Strahlpartikeln, die ja nach ihrer Neutralisation außer in Elektronentermen auch schwingungsmäßige Anregungsenergie zurückbehalten können. Bei  $H_2$  beträgt das erste Schwingungsquant 0,54, bei  $N_2$  0,29 Volt. Danach würde bei  $N_2^+ \rightarrow H_2$ , wofür bisher  $A = +0,14$  Volt angegeben war (Abb. 7), bereits ein einziges nach der Umladung beim  $N_2$ -Teilchen verbleibendes Schwingungsquant die im Prinzip stärkere Resonanzverstimmung  $A = -0,15$  Volt und mehr Quanten eine wirklich merkbare Verstimmung hervorrufen. Für die untersuchten Stöße mit  $H_2^+$ , für die stets von vornherein  $A$  negativ anzugeben war, gilt dasselbe erst recht. Alle derartigen Vorgänge, die den Betrag der Resonanzverstimmung vergrößern, sind nach oben unwahrscheinlich, und auch meine eignen Meßergebnisse sprechen, wenn man sie daraufhin ansieht, nicht dafür, daß sie in merklichem Maß auftreten. Auch der Fall C kann also weiterhin außer Betracht bleiben.

*Fall D.* Das beschossene Gasmolekül wird bei der Umladung nicht nur ionisiert, sondern im entstehenden Ion findet außerdem Anregung statt. Hierdurch vergrößert sich  $E_i$ . Wieder muß  $A$  kleiner ausfallen, und der Meßpunkt ist in den Abb. 9—12 entsprechend weiter nach links zu rücken. — Diese Möglichkeit ist ähnlich wie bei Fall C für alle diejenigen Stöße von vornherein unwahrscheinlich, deren früher mittels der Grundzustände berechnetes  $A$  bereits negativ ausfiel. Sie würde nur jedesmal wieder zu einer stärkeren Resonanzverstimmung in negativer Richtung führen entgegen der Resonanzvorstellung und im Widerspruch mit spektroskopischen und meinen eignen neuen Erfahrungen. Dagegen können

1) Landolt-Börnstein, *Eg. IIIb*, S. 763 u. f.

die mit positivem  $\Delta$  in die Abbildungen eingetragenen Stöße im Prinzip alle durch gleichzeitige Anregung des getroffenen Teilchens ihr  $\Delta$  verkleinern, so daß der Vorgang jeweils unter geringerer Verstimmung ablaufen würde. Es muß an Hand der Termschemata der betreffenden Partikeln entschieden werden, wie weit solche Möglichkeiten wirklich bestehen. Dies wird in Abschn. III, 6 durchgeführt werden.

Nach diesen Vorbereitungen können nun die Ergebnisse des Experiments im einzelnen mit dem Resonanzprinzip verglichen werden.

### 3. Strenge Resonanz

Obwohl die Umladungsquerschnitte von Stößen unter strenger Resonanz sich mit denen bei Resonanzverstimmung wegen des prinzipiell verschiedenen Kurventyps schlecht vergleichen lassen, sei zunächst hervorgehoben, daß meine Messungen an  $H_2^+ \rightarrow H_2$ ,  $N_2^+ \rightarrow N_2$  und  $Ar^+ \rightarrow Ar$  von „X“, durchaus in Übereinstimmung mit dem Resonanzprinzip, recht erhebliche Ausbeuten lieferten. Die Werte der folgenden Tabelle passen sogar zahlenmäßig einigermaßen zu dem

	cm <sup>2</sup> / cm <sup>2</sup> bei			
	1024	484	196	64 Volt
$H_2^+ \rightarrow H_2$	17	18	23	31
$N_2^+ \rightarrow N_2$	58	62	70	68
$Ar^+ \rightarrow Ar$	70	77	85	85

allgemeinen Verlauf der Resonanzkurven der Abb. 9—12. Trotzdem fallen die großen quantitativen Unterschiede, besonders die Kleinheit der Werte von  $H_2^+ \rightarrow H_2$  gegenüber denen der beiden andern Stöße sofort ins Auge. Um sie zu verstehen, könnte man daran denken, daß im Sinn des oben besprochenen Falles  $\Delta$  das  $H_2^+$ -Ion mit 0,5 Volt Schwingungsenergie ankommt, so daß gar keine strenge Resonanz besteht. Doch könnte auch hierbei die Umladung unter wirklicher Resonanz vor sich gehen. Das  $H_2^+$ -Ion brauchte nur nach seiner Neutralisierung die mitgebrachte Schwingungsenergie gemäß Fall C möglichst vollständig als Schwingungsquanten des neutralen Moleküls beizubehalten. Oder aber die mitgebrachte Schwingungsenergie könnte im Sinne des Falles D quantitativ auf das neu-geschaffene  $H_2^+$ -Ion übergehen. Ganz Analoges gilt für  $N_2^+ \rightarrow N_2$ .— Die große Verschiedenheit der gefundenen Umladungsquerschnitte läßt sich also kaum anders als durch Annahme stark verschiedener Wechselwirkungsenergien bei den einzelnen Stoßvorgängen verstehen.

## 4. Kleine Resonanzverstimmungen

Bei den Stößen mit Resonanzverstimmung sei die Betrachtung zunächst auf den Bereich  $|\Delta| < 3$  Volt eingeschränkt. In diesem Gebiet liefern die Darstellungen der Abb. 11 und 12 für 196 bzw. 64 Volt die beste Übereinstimmung mit der erwarteten Resonanzkurve. Dies wird noch deutlicher, wenn man sich erinnert, daß — übrigens bei allen 4 Abbildungen — die Verbindung zwischen den Punkten bei  $\Delta = +0,32$  und  $+3,0$  Volt nur wegen fehlender Meßpunkte geradlinig gezeichnet, also nicht als reell zu betrachten ist.

Im einzelnen fällt aber auf, daß abweichend von der Erwartung den zwei Paaren symmetrisch gelegener Punkte bei  $|\Delta| = 0,14$  und  $0,32$  Volt nicht symmetrisch gleiche Ordinaten zugehören. Man könnte zunächst bei den beiden rechts der Achse liegenden Punkten mit den größeren Ordinaten gemäß Fall D an eine Verschiebung des wirklichen  $\Delta$  in negativer Richtung durch Aufnahme von Schwingungsenergie in dem in beiden Fällen beschossenen  $H_2$ -Teilchen denken. Doch würde dies wegen der Größe des ersten Schwingungsquants bereits zu größerer negativer Verstimmung führen. Wenn man andererseits versucht, die auffallend kleine Ordinate für  $H_2^+ \rightarrow N_2$  bei  $-0,14$  Volt dadurch zu deuten, daß das  $H_2^+$ -Ion schon vor dem Stoß nach Fall A  $0,5$  Volt Schwingungsenergie besitzt, wonach eine vergrößerte korrigierte Verstimmung,  $\Delta = +0,36$  Volt, einzusetzen wäre, so entstünden doch wieder Schwierigkeiten. Denn dann müßte auch für den Stoß  $H_2^+ \rightarrow Ar$  bei  $-0,32$  Volt dasselbe angenommen werden, und man erhielte bei seiner korrigierten Abszisse,  $\Delta = +0,18$  Volt, wieder eine gegenüber den andern Punkten viel zu kleine Ordinate. Genau so könnte man auch mit der Annahme, daß bei den entsprechenden Stößen das  $N_2^+$ -Ion bereits mit  $0,3$  Volt Schwingungsenergie ankommt, keinen glatteren Verlauf der Meßpunkte erzielen. — Die Unregelmäßigkeiten deuten also zwingend auf individuelle Verschiedenheiten der bei den einzelnen Stoßvorgängen vorliegenden Wechselwirkungsenergien.

Der Wert für  $H^+ \rightarrow Ar$ ,  $\Delta = -2,16$  Volt, ordnet sich sowohl bei der Energie von 196 Volt wie auch bei 64 Volt gut in die allgemeine Kurve ein. Der nicht in die Kurve einbezogene Punkt für  $D^+ \rightarrow Ar$  liegt dagegen in der letzten Abbildung wegen des stark anomalen Verlaufs der Umladungskurve viel zu hoch. Bei diesen Stößen ist es nun besonders interessant, daß ihre Umladungsquerschnitte ebenso wie derjenige von  $H^+ \rightarrow H_2$  bei  $-1,84$  Volt in ganz grobem Maß gegen die durch die Mehrheit der Punkte festgelegte Resonanzkurve verstoßen, sobald man zu den größeren Strahlgeschwindigkeiten der Abb. 9 und 10 übergeht. Keiner der 4 Fälle A

bis  $D$  ist imstande, hieran etwas zu ändern. Vielleicht macht auch hier gerade der Wasserstoff besonders deutlich vom sonstigen Verhalten abweichende, individuelle Eigenschaften geltend.

#### 5. Große negative Resonanzverstimmungen

Bei den Stößen mit Resonanzverstimmungen  $\Delta \leq -3,0$  Volt zeigen die Beobachtungen durchweg sehr kleine oder auch völlig verschwindende Umladungsquerschnitte. Dies gilt einerseits über den ganzen untersuchten Bereich der Strahlgeschwindigkeiten, andererseits für das außerordentlich große Intervall der Verstimmung bis zu  $\Delta = -20,15$  Volt bei  $K^+ \rightarrow He$ . Zwar zeigen sich auch hier an einzelnen Stellen, vor allem für  $N^+ \rightarrow Ne$  bei  $-7,01$  Volt, kleine individuelle Unregelmäßigkeiten. Aber im ganzen darf das Resonanzprinzip, das in diesem Gebiet keine wesentliche Umladungsausbeute mehr erwarten läßt, als durchaus in Übereinstimmung mit der experimentellen Erfahrung gelten.

#### 6. Große positive Resonanzverstimmungen

Ein erster Überblick über die Abb. 9—12 zeigt, daß zwischen den vier Umladungsvorgängen, die im Bereich  $\Delta \geq +3,0$  Volt untersucht sind, und dem entsprechenden Kurvenstück auf der negativen Seite keine Symmetrie besteht. Die Stöße mit großem positiven  $\Delta$  liefern durchweg ganz erhebliche Ausbeuten. Bei der Deutung dieser Erscheinung muß damit gerechnet werden, daß hier das durch die Umladung erzeugte langsame Ion gemäß Fall  $D$  gleichzeitig Anregungsenergie aufnimmt und so eine Verkleinerung von  $\Delta$  hervorruft bis zu Werten, bei denen nach den bisher besprochenen Erfahrungen große Ausbeuten wegen guter Resonanz auftreten.

Zur genaueren Untersuchung dieser Möglichkeit sei mit den beiden Stößen begonnen, bei denen Moleküle beschossen werden. Es handelt sich in beiden Fällen um Stickstoffgas. Sowohl bei  $Ne^+ \rightarrow N_2$  mit  $\Delta = +5,96$  Volt wie bei  $He^+ \rightarrow N_2$  mit  $\Delta = +8,96$  Volt müssen vom  $N_2$ -Molekül nach seiner Ionisierung ganz erhebliche Anregungen aufgenommen werden, wenn das resultierende  $\Delta$  wirklich hinreichend nahe an Null heranrücken soll. Aus der Analogie zur Seite negativer Resonanzverstimmungen muß man mindestens verlangen, daß hierdurch  $\Delta < 3,0$  Volt herauskommt. Andererseits darf das resultierende  $\Delta$  nach den Erfahrungen von Abschn. III. 4,5 auch keinesfalls kleiner als  $-3$  Volt werden, sondern es müssen die Grenzen  $-3,0 < \Delta < +3,0$  Volt, wahrscheinlich aber noch engere eingehalten werden.

Vom Spektrum des  $N_2^+$  kennt man ein Bandensystem<sup>1)</sup>, die „negativen Stickstoffbanden“. Die Energie zur Anregung des zugehörigen oberen Elektronenniveaus im nullten Schwingungszustand vom ebenfalls schwingungslosem Grundzustand aus beträgt 3,15 Volt. Im Grundzustand werden zur Anregung des ersten Schwingungsquants 0,27 Volt, zu derjenigen des 15. Schwingungszustands, der als höchster beobachtet ist, 3,56 Volt aufgenommen. Im angeregten Elektronenzustand beträgt das erste Schwingungsquant 0,29 Volt. Aus der raschen Abnahme der folgenden Schwingungsquanten ergibt sich, daß hier das Molekülion bereits bei der Erreichung etwa des 22. Schwingungszustands dissoziiert. Dies entspricht einer Aufnahme von etwa 3,7 Volt an Schwingungsenergie. Vom schwingungslosen Grundzustand aus gerechnet bewirkt also bereits die Zufuhr von ungefähr 6,9 Volt ( $3,15 + 3,7$ ) die Dissoziation des  $N_2^+$ .

Aus diesen Angaben geht hervor, daß im Fall des Stoßvorgangs  $Ne^+ \rightarrow N_2$  allein schon die Aufnahme von Schwingungsenergie im Grundzustand des  $N_2^+$ , ebenso aber auch die reine Anregung des höheren Elektronenterms ausreicht, um  $\Delta$  in das oben abgegrenzte Gebiet guter Resonanz eben hineinzurücken. Durch gleichzeitige Anregung von Elektronen- und Schwingungsenergie ist es sogar möglich, sehr nahe strenge Resonanz zu erhalten. Die beobachteten großen Umladungsausbeuten dieses Stoßvorgangs können also prinzipiell auf diese Weise ihre Erklärung finden. — Beim Stoß  $He^+ \rightarrow N_2$  reichen zwar reine Anregung von Schwingungs- oder von Elektronenenergie allein nicht aus, um mit  $\Delta$  unter  $+3$  Volt herunterzukommen. Wenn dagegen vom  $N_2^+$  die volle Energie bis zur Dissoziation aufgenommen wird, so verringert sich die Verstimmung bis auf etwa  $\Delta = +2$  Volt. Man befindet sich bereits wieder im Bereich guter Resonanz, die große Umladungsausbeute kann auch hier prinzipiell auf diesem Weg verstanden werden. Wenn man neben der Dissoziation gleichzeitig auch noch eine Anregung des entstehenden freien N-Atoms annähme, könnte man sogar zu einer noch kleineren Verstimmung gelangen.

Grundsätzlich anders liegen die Dinge bei den beiden andern, in atomaren Gasen beobachteten Stößen  $He^+ \rightarrow Ne$  mit  $\Delta = +3,00$  Volt und  $He^+ \rightarrow Ar$  mit  $\Delta = +8,78$  Volt. Im ersteren Fall müßte das entstehende  $Ne^+$ -Ion, um  $\Delta$  in den richtigen Bereich zu rücken, eine Anregungsenergie zwischen mehr als Null und weniger als 6 Volt

1) Hdb. d. Exp. Phys. Erg.-Bd. 1 S. 346; ferner G. Herzberg, Ann. d. Phys. 86. S. 189. 1928.

aufnehmen. Das Termschema des  $\text{Ne}^{+1}$ ) zeigt zunächst zwei sehr tiefe Niveaus, die sich nur um knapp 0,1 Volt unterscheiden. Der nächsthöhere Term liegt aber um 26,7 Volt darüber. Es ist also mit diesen Anregungsstufen überhaupt nicht möglich, in das Gebiet wirklich guter Resonanz hineinzukommen. Der Fall *D* kann hier nicht zur Erklärung der beobachteten Ausbeute herangezogen werden.

Im zweiten Fall müßte zur Erzielung hinreichender Resonanz das erzeugte  $\text{Ar}^{+}$ -Ion eine Anregungsenergie zwischen mindestens 6 und weniger als 12 Volt aufnehmen. Das Termschema von  $\text{Ar}^{+2}$ ) ist dem des  $\text{Ne}^{+}$  ähnlich. Die beiden tiefsten Niveaus unterscheiden sich hier um 0,18 Volt. Der Abstand des nächstfolgenden beträgt aber selbst vom oberen der beiden tiefen Terme ab gerechnet schon 16,14 Volt. Auch hier ist es also grundsätzlich unmöglich, daß im  $\text{Ar}^{+}$ -Ion eine Anregungsenergie aufgespeichert wird, die zu guter Resonanz beim Umladungsvorgang führen könnte. — Hieran wird auch nichts geändert, wenn man zwei weitere Spektrallinien hinzuzieht, die früher ebenfalls dem  $\text{Ar}^{+}$ -Ion zugeschrieben wurden<sup>3)</sup>. Auch sie würden noch zu große Anregungsstufen von 13,24 bzw. 13,42 Volt über dem Grundzustand ergeben. Da sie aber in die spätere Klassifikation von de Bruin nicht mehr aufgenommen sind, scheinen sie dem  $\text{Ar}^{+}$  gar nicht zuzugehören. Auf jeden Fall läßt sich die beobachtete große Umladungsausbeute auch bei  $\text{He}^{+} \rightarrow \text{Ar}$  nicht mittels des Falles *D* erklären.

Man könnte gerade bei diesem Vorgang einwenden, daß die gefundenen Querschnittswerte unzuverlässig seien, weil sie mittels des fehlerhaften Verfahrens von „II“ gewonnen und nachträglich erst auf vergleichbares Maß umgerechnet wurden (Kap. II der vorliegenden Arbeit). Ich habe mir aber über die Zuverlässigkeit dieser Umrechnung auf folgendem Weg Auskunft verschafft. Neben dem Vorgang  $\text{H}_2^{+} \rightarrow \text{Ar}$ , der die Unterlagen zur Umrechnung lieferte, wurde auch der Stoß  $\text{H}^{+} \rightarrow \text{Ar}$  sowohl mittels des alten (in „IV“, hier allerdings nur bei wenigen Geschwindigkeiten), wie mittels des neuen Verfahrens (in „VI“) gemessen. Wendet man die aus  $\text{H}_2^{+} \rightarrow \text{Ar}$  abgeleitete Korrektur auf diesen zweiten Stoßvorgang an, so gehen die alten Querschnitte ziemlich genau in die neuen richtigen über. Ferner wurde der Stoß  $\text{He}^{+} \rightarrow \text{He}$  zur Kontrolle herangezogen.

1) H. N. Russell, K. T. Compton u. J. C. Boyce, Proc. Nat. Ac. Amer. 14. S. 280. 1928.

2) T. L. de Bruin, Ztschr. f. Phys. 61. S. 307. 1930.

3) K. T. Compton, J. C. Boyce u. H. N. Russell, Phys. Rev. 32. S. 179. 1928.



Für ihn liegen zwar nur Messungen von mir nach dem älteren Verfahren vor, so daß ein unmittelbarer Vergleich mit solchen nach der neueren Methode nicht möglich ist. Aber man kann als Vergleichsmaßstab die Ergebnisse von Rostagni<sup>1)</sup> heranziehen. In Abb. 13 sind seine Kurven für  $\text{He}^+ \rightarrow \text{He}$  und  $\text{Ar}^+ \rightarrow \text{Ar}$  mit entsprechenden Messungen von mir zusammengestellt. Dabei ist meine Kurve für Ar schon mit dem neuen Verfahren gewonnen (in „X“). Die He-Kurve aber wurde aus meinen alten fehlerhaften Messungen (von „II“) mittels des zu prüfenden Korrektionsverfahrens

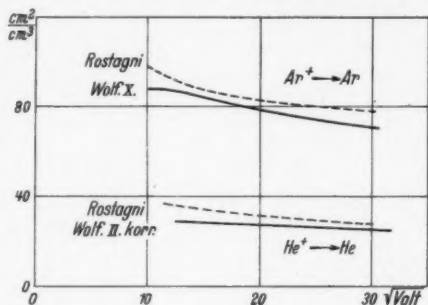


Abb. 13

auf richtige Werte umgerechnet. Man sieht, daß meine beiden Kurven innerhalb der Meßgenauigkeit etwa die gleiche systematische Abweichung von Rostagnis Querschnitten aufweisen. Die in Kap. II durchgeführte Korrektur an  $\text{He}^+ \rightarrow \text{Ar}$  dürfte hiernach zweifellos ebenfalls — mindestens auf  $\pm 10\%$  Genauigkeit — das Richtige ergeben. Folglich muß die bei diesem Stoßvorgang erhaltene große Umladungsausbeute reell sein, obwohl sie sich mittels keines der vier aufgeführten Fälle A—D durch Anregungsvorgänge deuten läßt.

Wenn man sich jetzt noch einmal der beiden anderen Stöße erinnert, bei denen  $\text{N}_2$ -Moleküle beschossen wurden, so mußten dort sehr große Energiebeträge für die Anregung des entstehenden Molekülions angenommen werden, um die großen Umladungsausbeuten mittels des Falles D zu erklären. In Wirklichkeit möchte man nicht recht an solche extremen Vorgänge glauben. Dazu erwartet auch das Resonanzprinzip um so kleinere Wahrscheinlichkeiten für derartige Anregungen, je größer die aufzunehmenden Energiebeträge sind. Die Versuche zeigen aber gerade das Um-

1) A. Rostagni, Nuovo Cim. 12. S. 134. 1935.



gekehrte. Wie bei den Stößen zwischen atomaren Partnern steigt die Umladungsausbeute mit wachsender positiver Resonanzverstimmung stark an. Ich möchte daher eher vermuten, daß diese molekularen Stöße nicht unter ganz so hoher Anregung des  $N_2^+$ -Ions verlaufen, sondern daß sich auch in ihrer großen Ausbeute wenigstens als Anteil dieselbe Gesetzmäßigkeit geltend macht, die nach den obigen Überlegungen für die Stoßvorgänge zwischen atomaren Partnern sicher scheint: Bei großen positiven Werten von  $\Delta$ , d. h. bei großem Überschuß an quantenhafter Energie, zeigen die Stoßvorgänge entgegen der Erwartung des Resonanzprinzips ganz erhebliche Umladungsquerschnitte. Die Ausbeute wächst sogar mit zunehmender Resonanzverstimmung deutlich an. Bei rein atomaren Stoßpartnern wird die Erscheinung außerdem mit zunehmender Strahlenergie immer ausgeprägter.

#### Zusammenfassung

Zur Ergänzung früherer Ergebnisse werden zunächst Messungen des Umladungsquerschnitts bei sechs weiteren Stoßvorgängen mit geeignet ausgesuchter Resonanzverstimmung mitgeteilt und seine Abhängigkeit von der Strahlggeschwindigkeit diskutiert (I). Eine Zusammenstellung sämtlicher jetzt vorliegender Umladungsmessungen (II) liefert die experimentellen Unterlagen zu eingehender Prüfung des „Resonanzprinzips“ (III), das nur für Stöße unter kleiner Resonanzverstimmung große Umladungsausbeuten erwartet, während die Wahrscheinlichkeit für umladende Stöße mit wachsender Resonanzverstimmung — für beide Vorzeichen symmetrisch — rasch auf Null absinken soll.

Die Prüfung erfolgt an Diagrammen, in denen — jeweils für eine festgehaltene Strahlenergie — die gemessenen Umladungsausbeuten verschiedener Stöße über der dazu gehörigen Resonanzverstimmung aufgetragen sind (III. 1), indem man die so entstehenden Kurven mit der theoretisch erwarteten Resonanzkurve vergleicht. Abweichungen der experimentellen Erfahrung müssen als Unregelmäßigkeiten der den betreffenden Stößen zugrunde liegenden Wechselwirkungsenergien gedeutet werden. Um sicher zu gehen, ist aber in jedem Fall mit der Möglichkeit gleichzeitiger Anregungsvorgänge neben der Umladung zu rechnen, für die vier prinzipiell denkbare Fälle unterschieden werden (III. 2).

Im einzelnen führt die Diskussion des an 25 verschiedenen Stoßvorgängen gewonnenen Versuchsmaterials zu folgenden Ergebnissen.

1. Über einen weiten zusammenhängenden Bereich hinweg, zwischen extrem negativen und kleinen positiven Werten der Resonanzverstimmung, zeigt sich das Resonanzprinzip annähernd in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Die Umladungsausbeuten sind in der Umgebung der Resonanzverstimmung Null tatsächlich groß und fallen nach der negativen Seite der Verstimmungen hin rasch auf nahezu Null ab (III. 3, 4, 5).

2. Im einzelnen muß aus Abweichungen von diesem allgemeinen Verhalten — auch bei Berücksichtigung von Anregungsmöglichkeiten — auf Besonderheiten der betreffenden Wechselwirkungsenergien geschlossen werden (III. 3, 4, 5).

3. In Abhängigkeit von der Strahlgeschwindigkeit ergibt sich die beste Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie in der Gegend von 100 bis 200 Volt. Mit wachsender Strahlenergie treten individuelle Abweichungen von einer glatten Resonanzkurve immer deutlicher hervor (III. 4, 5).

4. Auf der Seite größerer positiver Resonanzverstimmungen zeigen die Versuche entgegen dem Resonanzprinzip ganz erhebliche Umladungsausbeuten. In Fällen, bei denen Moleküle getroffen werden, lassen sich diese durch neben der Umladung möglicherweise stattfindende Anregungen deuten. Doch erweist sich dieser Weg der Erklärung nicht als möglich bei Stoßvorgängen, bei denen atomare Gase beschossen wurden. Vielmehr ergeben die Versuche hier in völligem Widerspruch mit der theoretischen Voraussage große Umladungsausbeuten, die einerseits mit der Strahlenergie, vor allem aber mit zunehmender Resonanzverstimmung, anwachsen (III. 6).

Wieder sage ich der Helmholtz-Gesellschaft für vielfache Unterstützung, sowie der Linde-A.G. für die Schenkung der Edelgase meinen besten Dank.

Karlsruhe (Baden), Technische Hochschule.

(Eingegangen 30. Juni 1937)

## Über die Zinksulfid-Cadmiumsulfid-Phosphore<sup>1)</sup>

Von Karl Kamm

(Mit 7 Abbildungen)

### Einleitung

Die Eigenschaften der Zinksulfidphosphore sind schon in reichem Maße untersucht worden, am eingehendsten wohl in letzter Zeit von R. Tomaschek<sup>2)</sup>. ZnS-CdS-Mischphosphore stellte zuerst A. Guntz<sup>3)</sup> her, indem er in ihnen das Zinksulfid schrittweise von 2–30% durch Cadmiumsulfid ersetzte. Letztere Phosphore leuchten im allgemeinen sehr hell und zeigen je nach ihrer Zusammensetzung verschiedene Farben und Nachleuchtdauern. Vorliegende Arbeit soll Aufschluß geben:

1. Über Präparation von reinen, wohldefinierten ZnS-CdS-Phosphoren.

2. Über weiteren Austausch von ZnS und CdS bis zum höchsten CdS-Gehalt.

3. Über spektrale Intensitätsverteilung und Nachleuchtdauer dieser Mischphosphore.

### A. Präparation der Phosphore

#### I. Reinigung und Darstellung der Ausgangsstoffe

Tomaschek<sup>4)</sup> ermittelte im Zinksulfidgrundmaterial in erster Linie Kupfer und Mangan als wirkende Metalle. Guntz<sup>5)</sup> zeigte, daß sich im Zinksulfid/Kupfer-Phosphor das Zinksulfid durch das isomorphe Cadmiumsulfid ersetzen läßt. Das charakteristische grüne Leuchten des ZnS-Cu-Phosphors verwandelt sich mit höherem CdS-Gehalt, der von 2–30% gesteigert werden konnte, in gelb bis rotes Leuchten. Zum besseren Verständnis sei mitgeteilt, daß das Mischpräparat ZnS-CdS zur Ausbildung seiner Leuchtzentren Schwermetallzusatz verlangt. Das CdS und die Schwermetalle Cu oder Ag haben also im ZnS vollkommen verschiedene Funktionen.

1) Gekürzte Heidelberger Dissertation vom 2. Juli 1936.

2) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **65**. S. 189. 1921.

3) A. Guntz, Compt. rend. **77**. S. 479. 1923.

4) R. Tomaschek, a. a. O.

5) A. Guntz, a. a. O.

Der Unterschied zwischen der Wirkung der Metalle Cu oder Ag und der Wirkung des CdS zeigt sich auch darin deutlich, daß die zur Aktivierung des Grundsulfides ZnS und des Mischgrundsulfides ZnS-CdS notwendige Cu- oder Ag-Menge sehr gering ist — auf 1 g ZnS-CdS kommen 0,000005 g Cu oder Ag —, während die Beimengung von CdS erst von 2% an der Gesamtmasse bemerkbar wird. Es hat sich im Laufe der vorliegenden Arbeit gezeigt, daß das Grundmaterial ZnS bis zu 99% von CdS ersetzt werden kann, und daß reine CdS-Cu- oder Ag-Phosphore bei Kathodenstrahlerregung ein schönes tiefrotes Leuchten zeigen, das sich bis in das ultrarote Gebiet erstreckt<sup>1)</sup>.

Da die ZnS- und ZnS-CdS-Phosphore 10—100mal gegen Cu-Verunreinigungen empfindlicher sind als die Erdalkalisulfidphosphore<sup>2)</sup>, war es nötig, daß alle Ausgangsstoffe, die zur Herstellung der Phosphore dienten, bis zum höchstmöglichen Reinheitsgrad dargestellt wurden. Die Verunreinigungen, die die gute Ausbildung der Phosphoreszenzzentren stören, sind Schwermetallverbindungen. So reichen z. B. die in 50 g gewöhnlichem destillierten Wasser enthaltenen Cu-Spuren schon aus, um in 1 g ZnS deutlich aktivierende Wirkung hervorzurufen<sup>3)</sup>. Weiter die Tatsache, daß schon 0,000005 g Cu oder Ag genügen, um 1 g ZnS zur starken Phosphoreszenz zu erregen, oder die Feststellung, daß  $10^{-6}$  g Kobalt genügen, um die Helligkeit eines Phosphors auf die Hälfte absinken zu lassen<sup>4)</sup>, zeigen, wie ungemein sauber man arbeiten muß, um wohldefinierte Phosphore zu erhalten.

Alles Material, das nicht vollkommen gereinigt werden konnte, wie Korke, Gummistopfen usw. wurde nach Möglichkeit vermieden. Die Glas- und Quarzgefäße, die zur Herstellung der Ausgangsstoffe dienten, wurden vor Gebrauch mit reiner, destillierter Säure ausgekocht und mit doppeltdestilliertem Wasser ausgewaschen. Um vollkommene Reinheit der Ausgangsstoffe zu erhalten, wurden sie einer eingehenden Reinigung von störenden Metallen unterzogen. Sämtliche bezogene reinste Reagenzien mit Garantieschein, wie destilliertes Wasser, Ammoniak, Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure, wurden nochmals destilliert, da dieser hohe Reinheitsgrad für die Herstellung von Phosphoren noch nicht genügte. So

1) Diese Erscheinung hatte A. Guntz schon vermutet, jedoch nicht näher untersucht. *Compt. rend.* 177. S. 479. 1923.

2) P. Lenard, Ferd. Schmidt u. R. Tomaschek, *Handb. d. Experimentalphysik* S. 375, 385. 1928.

3) E. Weiss, *Diss.* Berlin 1931.

4) M. Curie u. J. Saddy, *Compt. rend.* 194. S. 2040—2042. 1932.

mußte auch die reinste Essigsäure nochmals gereinigt werden, weil bei der Gewinnung der Essigsäure aus Acetaldehyd fast immer noch Quecksilbersalze festgestellt werden<sup>1)</sup>.

*Darstellung von Schwefelwasserstoff.* Der zur Fällung von ZnS und CdS nötige  $H_2S$  wurde aus reinstem Bariumsulfid und Salzsäure entwickelt, und das Gas zur Reinigung durch drei mit Wasser gefüllte Waschflaschen geleitet. Es ist nicht ratsam, den  $H_2S$  aus Schwefeleisen herzustellen, da bei der Gasentwicklung auch geringe Mengen einer unbekannten flüchtigen Eisenverbindung entstehen und dabei mit übergehen können<sup>2)</sup>.

Das Schmelzmittel, das bei der Präparation der ZnS-CdS-Phosphore Verwendung fand, war reinstes Kaliumchlorid mit Garantiechein von Schering und Kahlbaum und erwies sich als genügend rein.

*Darstellung von reinstem Zinksulfid.* Das ZnS kommt in der Natur in zwei Kristallstrukturen vor: als Zinkblende regulär und als Wurtzit hexagonal kristallisiert. Beide Formen kann man leicht herstellen. Oberhalb  $1015-1024^\circ C$ <sup>3)</sup> ist Wurtzit beständig und unterhalb dieser Temperatur die Blendeform. Beide Kristallstrukturen kann man phosphoreszenzfähig präparieren<sup>4)</sup>.

Eine besonders schwierige Aufgabe ist die Darstellung von vollkommen reinem ZnS, das nach Zusatz von Schmelzmitteln, bei Luftabschluß geglüht, kein Leuchten zeigt. Viele Methoden haben dabei schon Anwendung gefunden. Tomaschek<sup>5)</sup> hat durch die Elektrolyse und Fällungsmethode sehr brauchbare Ergebnisse erzielt. Neue Methoden zur Darstellung von reinstem ZnS wurden von J. Einig<sup>6)</sup> und Körner<sup>7)</sup> ausgearbeitet. Coustal und Prevet<sup>8)</sup> erzeugten leuchtendes ZnS durch Explosion.

Eine sehr saubere und einfache Methode zur Darstellung von reinstem ZnS wurde in vorliegender Arbeit durch Anwendung der Voltaschen Spannungsreihe erzielt<sup>9)</sup>.

1) W. u. H. Biltz, „Ausführung quantitativer Analysen“ S. 82. 1930. Verlag Hirzel, Leipzig.

2) A. K. Krause, Lehrb. d. anorg. Chemie von K. H. Hoffmann S. 148, 1928.

3) E. T. Allen u. J. L. Creshaw, Ztschr. anorg. Chem. **79**. 186. 1913.

4) E. Tiede u. A. Schleede, Ber. **53**. S. 1721. 1920.

5) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **65**. S. 190. 1921.

6) J. Einig, Chem. Ztg. **55**. S. 31. 1913.

7) Körner, Diss. Greifswald 1930.

8) R. Coustal u. M. Prevet, Compt. rend. **190**. S. 739—741. 1930.

9) E. H. Riesenfeld, „Anorg. Chem. Praktikum“ S. 102. 1929. Verlag Hirzel, Leipzig, beschreibt in anschaulicher Weise diese Methode, die in den weiteren Untersuchungen angewandt wird.

Das Zinksulfat — Ausgangsprodukt des  $\text{ZnS}$  — enthält als Verunreinigung meist Eisen, Cadmium, Kupfer, Arsen und Blei, alles Metalle, die nach dem Zink in der Spannungsreihe folgen. Gibt man zu der Zinksalzlösung metallisches Zink, so geht das elektrisch neutrale Zink als Ion in Lösung, indem es den oben angegebenen Metallen die Ladung entreißt. Die Verunreinigungen setzen sich dabei auf dem ungelösten metallischen Zink deutlich ab.

Eine vollkommene Abscheidung der Verunreinigung erreicht man durch Erhöhung der Ionenbeweglichkeit, indem man die Lösung auf  $60\text{--}80^\circ\text{C}$  erhitzt und so einige Tage bis Wochen stehen läßt.

Nur das Eisen, das in der elektrischen Spannungsreihe dem Zink sehr nahe steht, kann gegebenenfalls nicht vollständig gefällt und muß besonders aus der Lösung durch Oxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (mit Garantieschein) entfernt werden.

Die nun vollkommen reine Zinksulfatlösung wird im Überschuß mit reinstem Ammoniak versetzt, bis der zuerst entstehende weiße Niederschlag von Zinkhydroxyd wieder als Komplexsalz in Lösung geht. Die klare Zinksalzlösung wird dann beinahe bis zum Sieden erhitzt und ein schwacher Strom<sup>1)</sup> von  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet. Der entstehende weiße Niederschlag wird nach mehrmaligem Dekantieren auf einem Ultrafilter<sup>2)</sup> abgesaugt und mit heißem destilliertem Wasser oft nachgewaschen. Nach dem Trocknen erhält man ein rein weißes, staubiges Pulver von  $\text{ZnS}$ . Das so gewonnene  $\text{ZnS}$  ergab nach dem Glühen mit  $\text{KCl}$  ein kaum feststellbares Leuchten. Für andere Versuche wurde ein  $\text{ZnS}$  hergestellt, das durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  im Überschuß erhalten wurde. Dieses  $\text{ZnS}$  ist in gefällter Form weiß und getrocknet gelb.

*Darstellung von reinstem Cadmiumsulfid.* Das reinste Cadmiumsulfat mit Garantieschein von Merck erwies sich zur Herstellung von  $\text{CdS}$  genügend rein.

Das Cadmiumsulfat  $\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  wird in doppeltdestilliertem Wasser gelöst und  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet. In essigsaurer Lösung erhält man gelbes  $\text{CdS}$  und in ammoniakalischer Lösung rotes  $\text{CdS}$ . Reines  $\text{CdS}$  tritt also in zwei Modifikationen auf. Bei der Präparation der Mischphosphore hat sich ergeben, daß die rote Modifikation des  $\text{CdS}$  ein viel weniger intensives Leuchten der Phosphore zeigte als die gelbe. Bei der Herstellung der Phosphorreihen wurde deshalb ausschließlich gelbes  $\text{CdS}$  benutzt.

1) Der  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom darf nur langsam eingeleitet werden, damit der Niederschlag von  $\text{ZnS}$  grobkörnig und damit besser filtrierbar wird.

2) Ultrafilter  $4\frac{1}{2}$  nach Prof. Dr. Buchold, Firma Schleicher & Schühl, Düren, Rheinland.



## II. Herstellung der Phosphorreihen

ZnS und CdS werden zusammen mit dem Schmelzzusatz (KCl) in einer Reibschale innig gemischt, und danach die gewünschte Metallmenge in Form einer verdünnten Lösung mit einer geeichten Pipette zugegeben und abermals verrieben. Der nun folgende Glühprozeß wird ganz nach den Methoden von R. Tomaschek<sup>1)</sup> durchgeführt und zeigt sehr konstante Ergebnisse. Als Glühkörper dient ein Kohlenwiderstandsofen, in dem 6 Graphittiegel gleichzeitig erhitzt werden können. Die nach dem Glühprozeß zusammengesinterte Masse wird sorgfältig ihrem Tiegel entnommen und im ultravioletten Licht der Eisenbogen- oder Quecksilberlampe von den nicht phosphoreszenzfähigen Randpartikelchen befreit und fein verrieben (zu starkes Reiben führt zu druckzerstörten Phosphoren). Es hat sich gezeigt, daß die oberste Schicht des Phosphors CdS-ärmer ist als die Gesamtmasse, was durch eine Verschiedenheit der Phosphoreszenzfarbe deutlich in Erscheinung tritt. Auch beim Glühprozeß konnte deutlich festgestellt werden, daß bei hoher Temperatur CdO-Dämpfe aus dem Ofen entweichen. Diese Erscheinung tritt nicht so stark ein, wenn zuvor beim Pulverisieren des Phosphors etwas reinsten Schwefel beigelegt oder mit Schwefel übersättigtes ZnS verwendet wird, da bei der hohen Glühtemperatur das entweichende CdO vom überschüssigen Schwefel sofort gebunden wird.

Der Schmelzzusatz erleichtert in erster Linie die Einlagerung des wirkenden Fremdmetalls (Cu, Ag) in das Grundmaterial. Die eingelagerten Schwermetallspuren schaffen durch Störung des Gitters die zur Lichtemission nötige Vorbedingung.

Da nach Lenard und Klatt<sup>2)</sup> Schmelzzusätze keinen Einfluß auf die Erregungsverteilung, auf die Lage und die Zahl der Emissionsbanden haben, wohl aber eine Bande stärker hervortreten lassen können, war es für diese Arbeit von Vorteil, möglichst immer dasselbe Schmelzmittel zu verwenden, um konstante Bedingungen zu erhalten.

## a) Zinksulfid-Cadmiumsulfid/Kupferreihe

Lenard und Klatt<sup>3)</sup> konnten zeigen, daß die Sulfide der Erdalkalien Calcium, Strontium und Barium bei konstantem Cu-Zusatz mit steigendem Atomgewicht ihre Emissionsbanden nach rot verschieben. Da auch Zink, Cadmium und Quecksilber im periodi-

1) R. Tomaschek, a. a. O. 65. S. 191. 1921.

2) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 279, 465. 1904.

3) P. Lenard u. V. Klatt, a. a. O. S. 637—638.



schen System der Elemente in der gleichen Weise in ein und derselben Vertikalen aufeinander folgen, lag die Vermutung nahe, daß auch ihre Sulfide die Rotverschiebung ihrer Emissionen mit steigendem Atomgewicht zeigen werden. In der Tat gelang es durch geeignete Präparation einen tiefrot leuchtenden Phosphor aus reinem CdS, mit Cu oder Ag aktiviert, herzustellen, während der ZnS-Cu-Phosphor blaugrünes Leuchten zeigt. Es war jedoch nicht möglich, aus dem leichtverdampfenden HgS einen entsprechenden Phosphor zu präparieren. Da das ZnS sich leicht durch das isomorphe CdS ersetzen läßt, bestand die Möglichkeit, durch Variation des ZnS- und CdS-Gehaltes eines Phosphors und geeigneter Präparation alle Farben von blaugrün bis tiefrot zu erhalten. Um diese Vermutung näher zu untersuchen, wurden einige Phosphorreihen hergestellt, bei denen Schmelzzusatz, Metallgehalt, Glühdauer, Glühtemperatur und Abkühlzeit konstant gehalten wurden und lediglich das ZnS stufenweise durch das CdS ersetzt wurde.

Reines ZnS ergibt mit 0,000005 g Cu einen schön gleichmäßig leuchtenden Phosphor. Dieses gleichmäßige Leuchten tritt auch dann noch auf, wenn das ZnS durch das CdS ersetzt wird, jedoch nur bis annähernd 30% CdS-Gehalt. Bei weiterem CdS-Gehalt beginnt der Phosphor fleckig und schwach in der Intensität zu werden. Es werden nur wenige Zentren ausgebildet. Diese Erscheinung mag dazu geführt haben, daß Guntz<sup>1)</sup> und Weiss<sup>2)</sup> die ZnS-CdS-Phosphore nicht weiter als bis 30% CdS-Gehalt präparierten. Der 50%ige Phosphor, der schon völlig unbrauchbar war, wurde 15–20mal hergestellt, indem Schmelzzusatz, Glühdauer und Glühtemperatur variiert wurden. Erst der Zusatz von mehr Cu-Lösung führte wieder zu gutem und gleichmäßigem Leuchten der Mischphosphore, wie dies bei den wenigen CdS-haltigen Phosphoren der Fall war. Es zeigt sich also, daß die ZnS-CdS-Phosphore mit höherem CdS-Gehalt immer mehr Metallzusatz verlangen. Diese Erscheinung ist so zu deuten, daß die hochprozentigen CdS-Phosphore mehr die kleineren Zentren bevorzugen und deshalb mehr Metallzusatz zu ihrer vollen Ausbildung benötigen.

Um Phosphorreihen mit konstanten Bedingungen zu erhalten, wurden diese ZnS-CdS/Cu-Reihen — bei denen das ZnS stufenweise durch 10% CdS ersetzt wurde — mit derselben Metallmenge, und zwar: a) mit 0,00001 und b) mit 0,0002 g Cu pro Gramm Phosphor versehen.

---

1) A. Guntz, a. a. O.

2) E. Weiss, a. a. O.

Nachstehende Tab. 1 gibt die geschätzte Intensität, Farbe und Nachleuchtdauer der beiden Cu-Reihen bei Erregung mit dem UV-Licht der Eisenbogenlampe wieder. Jedes Präparat, das in den folgenden Tabellen und Kurven wiedergegeben wird, hat die gleiche Glühtemperatur von 1080° C. Die Anheizzeit im elektrischen Ofen beträgt bis 1080° C 18 Min. und die Glühdauer 10 Min. Diese Versuchsbedingungen hatten sich im Laufe der Präparation als die geeignetsten erwiesen. Die Angaben über die Nachleuchtdauer in den folgenden Tabellen sind bei gleichlanger Erregung der Phosphore festgestellt worden.

Tabelle 1

ZnS g	CdS g	Leuchtfarbe <sup>1)</sup>		Gesch. Intensität		Nachleuchtdauer	
		a)	b)	a)	b)	a)	b)
10	0	blaugrün	blau	8	8	einige Stunden	einige Stunden
9	1	hellgelb	gelbgrün	8	8	" "	Minuten
8	2	gelb	hellgelb	8	8	" Minuten	" 30 Sek.
7	3	tiefgelb	gelb	6-8	8	10-12 Sek.	6-8 Sek.
6	4	braungelb	rötlichgelb	6	8	kein Nachleucht.	kein Nachleucht.
5	5	bräunlich	rotgelb	6	8	" "	" "
4	6	braunfleckig	rot	4-6	8	" "	" "
3	7	rotbraunfl.	rot	4	6-8	" "	" "
2	8	"	tiefrot	4	6	" "	" "
1	9	schwachrot	"	2	4	" "	" "
0	10	"	"	2	2-4	" "	" "

Die geschätzte Intensität des Momentanleuchtens der Phosphore wurde nach der Lenardschen Skala <sup>2)</sup> eingeteilt, die acht Intensitätsstufen enthält.

Beim Vergleich der beiden Cu-Reihen sehen wir, daß 0,00001 g Cu pro Gramm Phosphor bei den stark CdS-haltigen Phosphoren noch nicht genügt, um alle Zentren auszubilden. Interessant ist die Erscheinung, daß nicht allein das Nachleuchten mit steigendem Cu-Gehalt (vgl. Tab. 3), sondern auch mit steigendem CdS-Gehalt abnimmt. So ist bei 40% CdS-Gehalt kein sichtbares Nachleuchten mehr festzustellen. Da Lenard <sup>3)</sup> für kurze Nachleuchtdauer kleine Zentrenkomplexe annimmt, müßten mit steigendem CdS-Gehalt immer mehr die kleineren Zentrenkomplexe ausgebildet werden, was ganz der auf S. 338 getroffenen Feststellung entsprechen würde.

1) Die angegebene Farbe gilt nur während der Erregung. Die Nachleuchtfarbe bleibt bei der Angabe unberücksichtigt.

2) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 230. 1904.

3) P. Lenard u. W. Hausser, Sitz.-Ber. Heidelb. Akad. d. Wiss. 12. Abh. Verlag Winter S. 33. 1912.

Die kurze Nachleuchtdauer der ZnS-CdS-Mischphosphore ist auch in Übereinstimmung mit der Anschauung von Tiede und Pivonka<sup>1)</sup>, daß kurzdauernde Phosphoreszenz durch isomorphe Einlagerung eines anderen Stoffes erzielt werden kann.

b) Zinksulfid-Cadmiumsulfid/Silberreihe

Bei der Herstellung der ZnS-CdS/Ag-Reihe waren überraschenderweise nur 0,000005 g Ag nötig, um ebensogut ausgebildete Zentren zu erhalten wie bei der Cu-Reihe mit 0,0002 g Cu.

Wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist, nimmt auch hier die Nachleuchtdauer mit steigendem CdS-Gehalt rasch ab, so daß bei 40% CdS-Gehalt kein merkbares Nachleuchten für das Auge mehr festzustellen ist.

Tabelle 2

ZnS g	CdS g	Leuchtfarbe	Gesch. Intensität	Nachleuchtdauer
10	0	blau	8	Minuten — 1 Std.
9	1	hellblau	8	mehrere Minuten
8	2	grüngelb	8	
7	3	hellgelb	8	10–15 Sek.
6	4	gelb	8	kein Nachleuchten
5	5	tiefgelb	8	" "
4	6	braungelb	8	" "
3	7	rotbraun	6–8	" "
2	8	rot	6	" "
1	9	tiefrot	4	" "
0	10	tiefrot	2	" "

c) Zinksulfid 70% — Cadmiumsulfid 30% / Kupferreihe  
mit verschiedenem Kupfergehalt

Die Reihe c soll Aufschluß geben über Farbenänderung, Intensität und Nachleuchtdauer bei konstantem Mischungsverhältnis, aber verschiedenem Cu-Gehalt.

Tabelle 3

Kupfermenge	Farbe	Gesch. Intensität	Nachleuchtdauer
1 <sup>2)</sup>	gelb	8	einige Minuten
2,5	bräunlich-gelb	6–8	" "
5	rotgelb	6	" "
10	bräunlich-gelb	6–8	" "
20	gelb	8	" Sekunden
60	grüngelb	8	kein Nachleuchten
40 <sup>3)</sup>	grün	8	" "

1) E. Tiede u. Pivonka, Chem. Ber. **64**, S. 2252–2258. 1931.

2) 1 entspricht 0,00001 g Cu pro g Phosphor.

3) Dieser Phosphor wurde ohne Schmelzzusatz präpariert.

Es ist in dieser Reihe sehr deutlich die Abnahme der Nachleuchtdauer der Phosphore mit steigendem Cu-Gehalt zu erkennen. Zur Erklärung der beschleunigten Abklingung eines Phosphors mit steigendem Metallgehalt werden nach Lenard<sup>1)</sup> verschiedene große Zentrenkomplexe angenommen. Bei geringerem Metallgehalt werden zunächst die großen Zentrenkomplexe besetzt, bei größerem Fremdmetallgehalt bilden sich dagegen kleinere Zentrenkomplexe aus. Diese Annahme würde ganz den in der Präparationsfolge gewonnenen Erfahrungen entsprechen.

Die Farbenänderung mit steigendem Cu-Gehalt läßt erkennen, daß die einzelnen Emissionsbanden je nach Metallzusatz stärker hervortreten oder an Intensität verlieren.

Eine ähnliche Reihe wurde bei 40% ZnS und 60% CdS mit steigendem Cu-Gehalt hergestellt. Auch hier treten dieselben Erscheinungen hervor. Zu bemerken ist noch, daß alle hier gemachten Angaben auch für die mit Silber aktivierten Mischphosphore Gültigkeit haben. Weitere Eigenschaften dieser Phosphorreihen sind aus den später folgenden Bandenuntersuchungen zu ersehen.

#### d) Einzelversuche

Alle dargestellten Phosphore können auch ohne Schmelzzusatz zu gut leuchtenden Phosphoren präpariert werden. Sie zeigen dabei eine Änderung in den Emissionsbanden, eine Verringerung der Intensität und eine andere Nachleuchtdauer, verglichen mit den entsprechenden Phosphoren der mit Zusatz hergestellten Reihen.

Die Vermutung, daß das Schmelzmittel CsCl mit seinem niedrigen Schmelzpunkt eine bessere Ausbildung der Zentren zur Folge haben würde als die mit KCl präparierten Phosphore, hatte sich nicht bestätigt.

#### B. Messung der Intensitätsverteilung in den Bandenemissionen der ZnS-CdS-Phosphore

In dem Abschnitt über die Bereitungsweisen dieser Phosphore waren nur kurze Angaben über die Farbe und Intensität ihres Leuchtens während einer Bestrahlung mit ultravioletterm Licht gemacht worden. Für Zwecke der wissenschaftlichen und technischen Anwendung der Phosphore ist es aber notwendig, sich genauere Kenntnisse über den Intensitätsverlauf in ihren Emissionsspektren zunächst im Gebiet des sichtbaren Lichtes zu verschaffen. Es wurden daher die Phosphore sowohl mit ultravioletterm Licht als auch mit

1) P. Lenard u. W. Hausser, a. a. O.

Elektronenstrahlen erregt und dabei die Energieverteilung in ihren Emissionsbanden mittels eines Spektraphotometers gemessen. Daß neben der gewöhnlichen Erregung mit ultravioletttem Licht auch die Erregung mit Elektronenstrahlung — die bekanntlich auf der Auflösung sekundärer Elektronen im Innern eines Phosphors beruht — angewandt wurde, hat seinen Grund in folgendem: Während der Bestrahlung mit Elektronen emittieren im allgemeinen die Sulfidphosphore dieselben Banden wie bei Lichterregung, nur mit dem Unterschied, daß dabei auch Bandenemissionen bei gewöhnlicher Temperatur der Phosphore auftreten, die bei Lichterregung nur bei tiefen oder hohen Temperaturen in genügender Lichtstärke erscheinen<sup>1)</sup>. Außerdem wird das Auftreten noch andersartiger Emissionen vermutet. Besonders für die Verwendung der Phosphore als Leuchtsubstanzen in Braunschen Röhren ist es wichtig, alle ihre Emissionen unter den besonderen Bedingungen, bei denen sie in diesen Röhren auftreten, zu kennen.

#### I. Versuchsanordnungen

a) Zur Messung der Intensitätsverteilung in den Banden der Phosphore während ihrer Erregung mit ultravioletttem Licht

Benutzt wurde ein Verfahren, das von Borissow<sup>2)</sup>, Steinbacher<sup>3)</sup> und Nitka<sup>4)</sup> zu gleichartigen Versuchen bei anderen Phosphoren schon ausgearbeitet und erfolgreich verwendet worden war.

Zur Erregung der Phosphore dient das Licht einer Quecksilberlampe von Heraeus zu 110 Volt, die in einem lichtdichten Kasten untergebracht ist. Eine Öffnung in seiner Vorderwand ist mit einem Ultraviolettfilter von Zeiss, der in der Hauptsache die Hg-Linien 365, 404 und 407  $\mu$  hindurchläßt, abgeschlossen. Das ultraviolette Licht passiert den Filter und wird durch einen Kondensor und einen Spiegel auf den zu untersuchenden Phosphor konzentriert, der auf einem Aluminiumschiffchen ausgebreitet ist. Beobachtet wird das Leuchten während der Erregung mit dem Kugelspektralphotometer nach Hauer und Kowalski<sup>5)</sup>. Quecksilberlampe, Kondensor, Spiegel, Phosphorschiffchen und Spektralphotometer sind unverrückbar auf einem Tisch befestigt, so daß Verschiebungen

1) Vgl. P. Lenard, Ferd. Schmidt u. R. Tomaschek, Handb. d. Exper. Phys. 21. S. 156—166, 739—741, 835—846. 1928.

2) P. Borissow, Ann. d. Phys. 42. S. 1321. 1913.

3) K. Steinbacher, Diss. Heidelberg 1927.

4) E. Nitka, Ann. d. Phys. [5] 16. S. 720. 1933.

5) F. v. Hauer u. J. v. Kowalski, Phys. Ztschr. 12. S. 322. 1914.

der Apparate gegeneinander vermieden werden und alle Messungen unter genau gleichen Erregungsbedingungen ausgeführt werden können. Zu den Messungen ist es nötig, die Intensität der Quecksilberlampe in engen Grenzen konstant zu halten, da die vom Phosphor emittierte Bandenintensität der erregenden proportional ist und daher Schwankungen in der erregenden Lichtquelle die Messungen gefälscht hätten. Zur Kontrolle der Konstanz werden vor und nach jeder Messung die im Stromkreis der Lampe liegenden Präzisionsinstrumente für Spannung und Strom abgelesen und geprüft, ob die gleiche Belastung der Lampe bei allen Messungen gewährleistet ist.

Um die Messungen der Energieverteilung in den Banden der vielen untersuchten Phosphore bei denselben Erregungsbedingungen miteinander vergleichen zu können, muß beim Photometer stets die gleiche Spaltbreite verwendet werden. Kontrolliert wird sie des öfteren durch Ausmessung des Spaltbildes einer Quecksilberlinie auf der Wellenlängenskala des Photometers. Der mit Okularspalt des Photometers ausgeblendete Wellenlängenbereich beträgt zwischen  $415$  und  $600\text{ m}\mu$   $5\text{ m}\mu$ , von  $600\text{ m}\mu$  ab nach längeren Wellen ist wegen der geringen Dispersion eine Okularspaltbreite von  $10\text{ m}\mu$  erforderlich. Damit keinerlei Überlagerungen benachbarter Spektralbereiche auftreten können, ist stets die Breite des Okularspaltes des Photometers größer als die Breite eines Quecksilberlinienspaltbildes. Über die bei den Messungen möglichen Fehler und ihre Vermeidung und über die Genauigkeit der Messungen sei auf die ausführliche Beschreibung hierüber in den Veröffentlichungen von Borissow<sup>1)</sup> und Steinbacher<sup>2)</sup> hingewiesen.

Die Messungen mit dem Spektralphotometer liefern natürlich nur die Lichtstärkeverteilung der Phosphore, bezogen auf das Vergleichslicht. Um relatives Energiemaß zu erhalten, wird die Vergleichslampe mit der Hefnerkerze geeicht, deren Energieverteilung von Angström<sup>3)</sup> und später von Valentiner und Rössiger<sup>4)</sup> bestimmt wurde. Für das Verhältnis der Lichtstärke der Photometer- und Hefnerlampe werden die angegebenen Werte in relatives Energiemaß umgerechnet. Die Eichung der Hefnerlampe wird mit derselben Spaltbreite durchgeführt, wie sie zur Bestimmung der spektralen Intensitätsverteilung der Phosphore angewandt wird.

1) P. Borissow, a. a. O., S. 1326.

2) K. Steinbacher, a. a. O., S. 9.

3) K. Angström, Phys. Ztschr. 4. S. 456. 1904.

4) S. Valentiner u. M. Rössiger, Ann. d. Phys. 76. S. 785. 1925.



b) Zur Messung der Intensitätsverteilung in den Banden der Phosphore während ihrer Erregung mit Elektronenstrahlen

Untersucht wurde die Intensitätsverteilung in den Bandenspektren der Phosphore mittels einer Elektronenstrahlröhre, deren Inneneinrichtung derjenigen einer modernen Oszillographenröhre ähnlich war.

Die von einer Oxydkathode emittierten Elektronen werden durch einen Wehneltzylinder zusammengefaßt und durchlaufen zwischen der Kathode und einer netzförmigen Anode ein Feld, wobei sie zum Teil auf die Drähte des Netzes treffen, zum Teil durch die Maschen des Netzes hindurchfliegen. Dann gelangen sie auf den Phosphor, der sich auf einem Metallschiffchen in etwa 1 cm Entfernung von der Anode befindet, und erregen ihn zum Leuchten. Die Oberfläche des Phosphors bildet mit der Richtung der Elektronenstrahlen einen Winkel von  $45^\circ$ , so daß durch einen senkrecht zum Elektronenstrahl an der Versuchsröhre angeblasenen Glasstutzen die Phosphorfläche leicht beobachtet werden kann. Auf die Stirnseite des Glasstutzens kann eine planparallele Platte oder eine plankonvexe Linse luftdicht aufgesetzt werden.

Die Messung der in der Zeiteinheit auf der Phosphorfläche auftreffenden Elektronenmengen geschieht durch Differenzbildung des gesamten Emissionsstroms und des Gitterstroms, beide gemessen durch Galvanometer mit einer Empfindlichkeit von  $10^{-6}$  Amp. für einen Skalenteil. Die benötigten Anodenspannungen werden einem Netzanschlußgerät mit Doppelweggleichrichtung zu max. 5000 Volt und 10 mA entnommen. Die Beobachtung des emittierten Phosphoreszenzlichtes geschieht wiederum mit dem Spektralphotometer nach Hauer und Kowalski.

### C. Ergebnisse der spektralen Intensitätsverteilungsmessungen

#### a) Während der Lichterregung

Untersucht wurden die Phosphore der ZnS-CdS / Cu-Reihe und der ZnS-CdS / Ag-Reihe. Es gelang in den beiden Reihen die spektrale Intensitätsverteilung ihrer Emissionen bei der gegebenen Lichterregung mit den Hg-Linien 365, 404 und  $407\text{ m}\mu$  bis zu den Phosphoren mit 70% CdS-Gehalt einwandfrei zu messen. Bei den Phosphoren mit 80–100% CdS-Gehalt war eine genaue Photometrierung nicht mehr auszuführen, da, wie weiter unten im einzelnen beschrieben, ihre Bandenkomplexe im äußersten sichtbaren Rot liegen und sogar in das Ultrarot übergreifen. Ohne Spektralphotometer, d. h. mit dem Auge, konnte aber bei den gegebenen Erregungsverhältnissen deutlich das rote Leuchten dieser Phosphore wahrgenommen werden.



In dieser Untersuchung kam es lediglich darauf an, die spektrale Verschiebung mit wachsendem CdS-Gehalt festzustellen, zu höheren CdS-Mengen zu verfolgen und in der ZnS-CdS/Cu-Reihe die Verschiebung der Intensitätsverteilung von der aktivierenden Metallmenge bei konstant bleibendem CdS-Gehalt zu beobachten.

#### 1. Die ZnS-CdS/Cu-Phosphorreihe

In der Abb. 1 sind die Ergebnisse der Messungen graphisch aufgezeichnet. Abszissen sind die Wellenlängen in Millimikron, Ordinaten die Intensitäten in willkürlichen Einheiten. Ein Überblick über die Intensitätskurven läßt erkennen, daß mit steigendem CdS-Gehalt eine fast gleichmäßige Verschiebung der Bandenkomplexe von Blau nach Rot eintritt. Bei dem Phosphor mit 70% CdS liegt das Maximum des Bandenkomplexes bereits im unsichtbaren ultravioletten Gebiet, wie es Guntz<sup>1)</sup> bei der ZnS-CdS/Mn-Reihe vermutet hat. Der 80%ige Phosphor konnte unter den angegebenen Bedingungen bei der photometrischen Messung nicht mehr einwandfrei ausgewertet werden, da die Intensität der Bandenkomplexe im

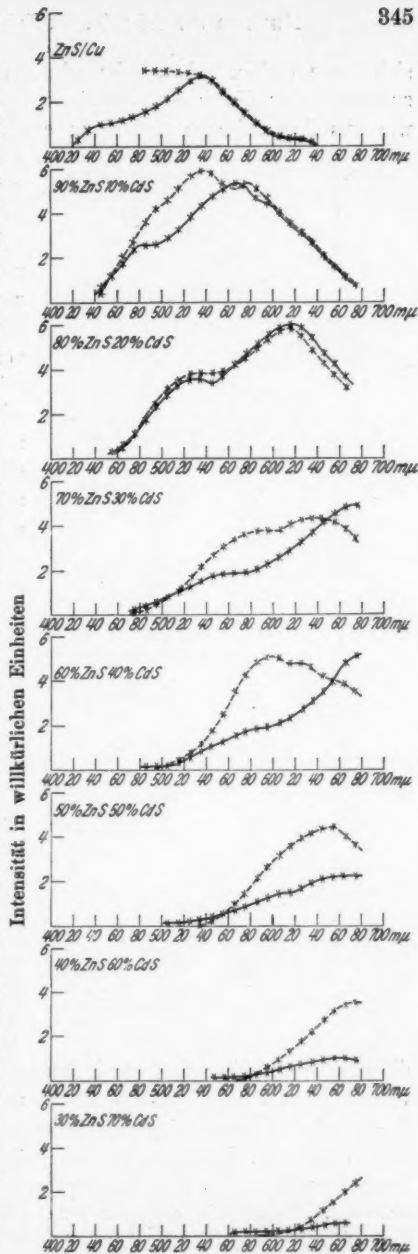


Abb. 1. ZnS-CdS/Cu-Reihen

1) A. Guntz, Compt. rend. 177. S. 479. 1923.

sichtbaren Gebiet schon sehr schwach war. Eine genauere Untersuchung über die hochprozentigen CdS-Mischphosphore konnte — wie aus der weiteren Arbeit zu ersehen ist — erst mit Hilfe der

Kathodenstrahlerregung vorgenommen werden.

In der Abb. 1 der ZnS-CdS/Cu-Phosphore sind jeweils zwei Kurven übereinander gezeichnet. Die ausgezogenen Kurven geben die Intensitätsverteilung der Mischphosphore mit 0,00001 g Cu pro g Phosphor wieder, die gestrichelten Kurven zeigen die Intensitätsverteilung der jeweiligen Mischphosphore mit der 20-fachen Kupfermenge an. Man erkennt zunächst, daß die Phosphore mit hohem CdS-Gehalt zur guten Zentrenausbildung mehr Metallzusatz verlangen als die mit geringerem CdS-Gehalt, was ja auch bei der Präparation der Phosphore schon festgestellt werden konnte. Die Vermutung liegt nun sehr nahe, daß Mischphosphore mit ausgeprägten roten und ultraroten Banden vielmehr Cu-Zusatz zu guter Ausbildung benötigen als die Phosphore mit gelben und grünen Banden, und daß andererseits auch die Phosphore mit blauen Banden wieder mehr Cu-Zusatz zur vollen Zentrenausbildung beanspruchen als

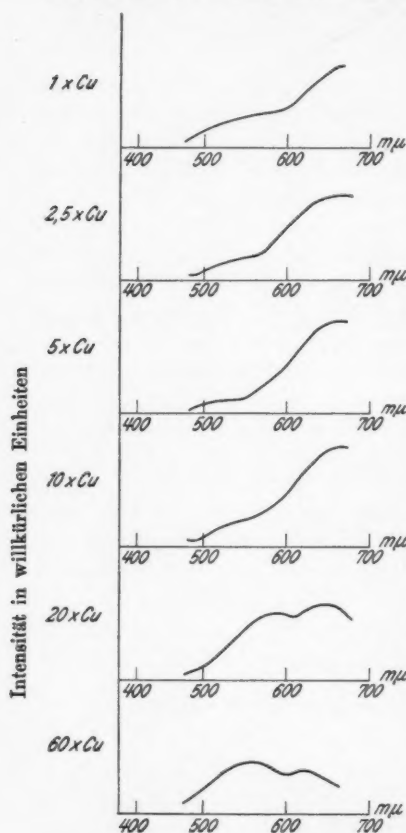


Abb. 2. 70% ZnS-30% CdS/Cu-Reihe

die Phosphore mit gelben und grünen Banden. Wie die Intensitätsverteilung des ZnS/Cu-Phosphors zeigt, hat die Steigerung mit 20-facher Cu-Menge eine so starke Intensitätserhöhung der blauen Bande ergeben, daß es nicht mehr möglich war, die genaue spektrale Lage der Bande unter den angegebenen Versuchsbedingungen zu erfassen. Weiterhin erkennt man aus Abb. 1, besonders bei den Phosphoren mit 10, 30 und 40% CdS-Gehalt, daß die Metallmenge

von wesentlichem Einfluß auf die Ausbildung der Teilbanden innerhalb eines Bandenkomplexes ist<sup>1)</sup>.

Daß jede einzelne Bande eines Bandenkomplexes unabhängig von einer anderen Bande sich verhält, geht deutlich aus der Untersuchungsreihe hervor, in der die spektrale Intensitätsverteilung von ZnS-CdS-Phosphoren mit konstantem 30% CdS-Gehalt und stetig wachsender Cu-Menge gemessen wurde. Die Ergebnisse dieser Untersuchungsreihe finden sich in der Abb. 2 graphisch dargestellt. Man erkennt aus der übersichtlichen Zusammenstellung der Abb. 2, daß, während die rote Bande anfänglich mit wachsendem Cu-Gehalt an Intensität zunimmt, die gelbe an Intensität abnimmt. Weiter zeigt diese Reihe, daß die rote Bande mit 10-facher Cu-Menge ihre höchste Intensität erreicht und mit weiterem Cu-Zusatz bereits schon wieder sehr deutlich an Intensität verliert, während die gelbe und grüne Bande immer stärker ausgeprägt wird.

1) Vgl. zu den Fragen, die das verschiedene Verhalten der Banden eines Phosphors betreffen, für die Erdalkalisulfidphosphore. P. Lenard u. V. Klatt, a. a. O. S. 651; auch bei E. Nitka, a. a. O.

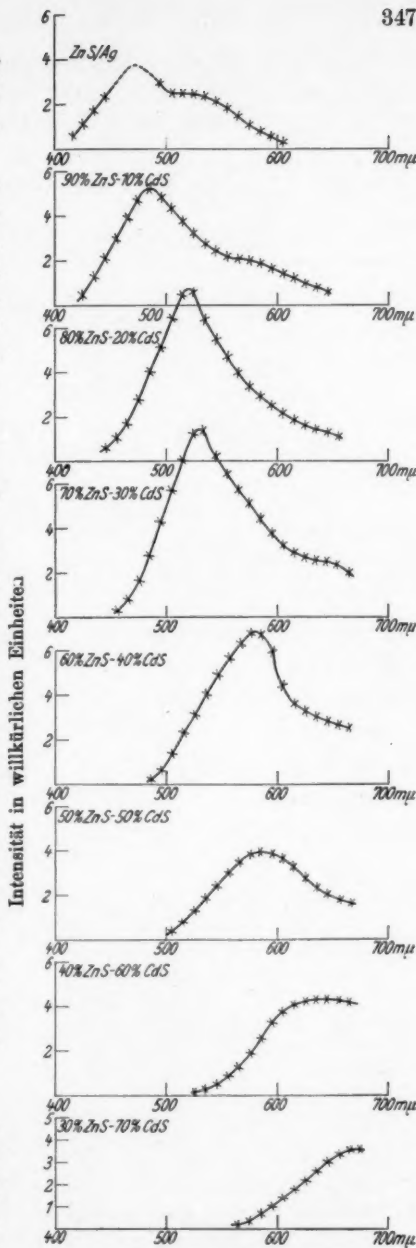


Abb. 3. ZnS-CdS/Ag-Reihe  
23\*

Mit Hilfe dieser Erscheinung hat man es leicht in der Hand, auch Phosphore mit konstantem ZnS-CdS-Gehalt — wie es bei dieser Reihe der Fall ist — durch Variation der Metallmenge auf

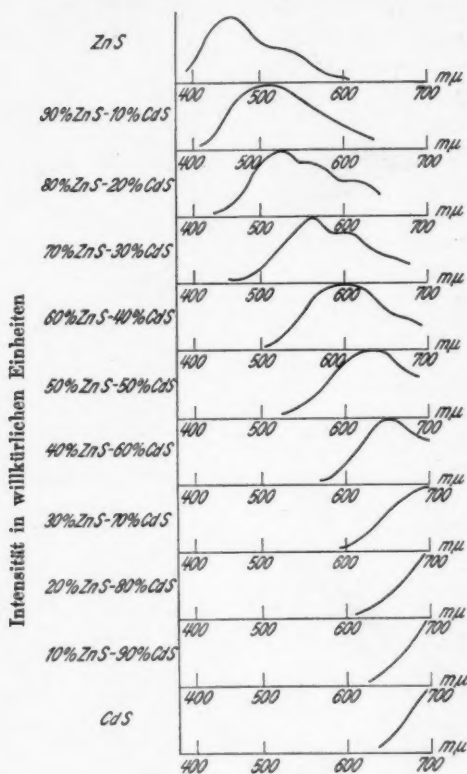


Abb. 4. ZnS-CdS/Cu-Reihe

verschiedenen Farben zu präparieren. Man kann also z. B. zu einer gelben Farbe eines Phosphors gelangen, wenn man von einer bestimmten Cu-Menge ausgeht und das ZnS durch das isomorphe CdS in einem bestimmten Verhältnis ersetzt, oder von einem bestimmten Verhältnis ZnS-CdS ausgeht und die Cu-Menge variiert. Beide gelben Banden könnten sich dann nur noch durch verschiedene Nachleuchtdauer unterscheiden. Da aber die Nachleuchtdauer mit steigendem CdS-Gehalt und steigender Metallmenge, wie oben beschrieben wurde, abnimmt, kann man allein durch Variation dieser beiden Komponenten Phosphore mit bestimmten Banden und Nachleuchtdauer herstellen.

## 2. Die ZnS-CdS/Ag-Phosphorreihe

Wie aus den Intensitätskurven der Abb. 3 zu ersehen ist, erhält man bei den Ag-Phosphoren eine größere relative Intensität als bei den Cu-Phosphoren, obwohl bei den Ag-Phosphoren die aktivierende Metallmenge viel geringer ist. Die Banden sind in ihrem Aufbau einfach und schmal und verschieben mit steigendem CdS-Gehalt sich gleichmäßig bis zum roten Spektralbereich. Die Verschiebung der Banden ins rote Gebiet tritt hier jedoch nicht so stark auf wie bei den Cu-Phosphoren, d. h. das Maximum

der stark CdS-haltigen Phosphore liegt noch im sichtbaren Gebiet. Trotz dieser Eigenschaft war es auch hier nicht möglich, die sehr lichtschwachen, hochprozentigen CdS-Phosphore genau zu untersuchen.

b) Während der Elektronenstrahlerregung<sup>1)</sup>

#### 1. Die ZnS-CdS/Cu-Reihe

In der Abb. 4 werden die Intensitätskurven der ZnS-CdS/Cu-Reihe unabhängig von der Strahlleistung untereinander gezeichnet. Bei gleichbleibender Strahlleistung nimmt die geschätzte Gesamtintensität mit steigendem CdS-Gehalt merklich ab. Wir erkennen auch hier bei der Elektronenstrahlerregung ganz eindeutig die gleichmäßige Verschiebung der Banden von Blau nach Rot mit steigendem CdS-Gehalt, wie wir es schon bei den Intensitätskurven mit Lichterregung feststellen konnten.

#### 2. Die ZnS-CdS/Ag-Reihe

Die ZnS-CdS/Ag-Reihe, Abb. 5, zeigt im

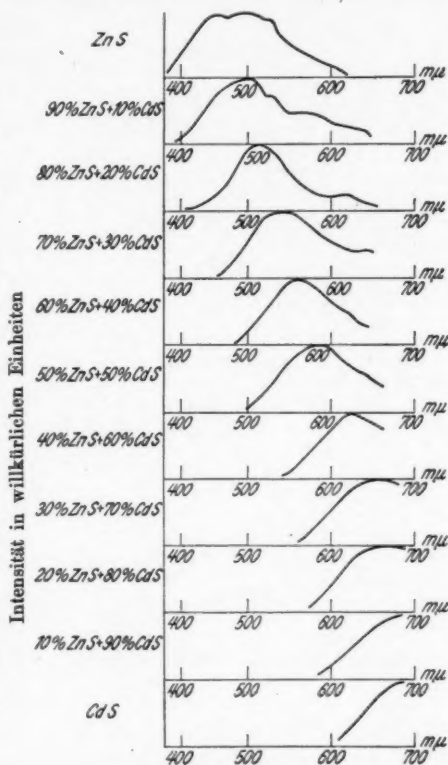


Abb. 5. ZnS-CdS/Ag-Reihe

1) Messungen der spektralen Intensitätsverteilungen in den Emissionen einiger Lenardphosphore während der Erregung mit Elektronenstrahlen wurden schon von H. W. Ernst, Ann. d. Phys. 82. S. 1056. 1927 und für mehrere technische Leuchtschirmsubstanzen von M. v. Ardenne, Ztschr. f. techn. Phys. 16. S. 61. 1935, ausgeführt. Hierher gehören auch die Messungen von H. Funk und H. Steps, Ztschr. f. techn. Phys. 15. S. 301. 1934, die an Leuchtschirmen und Verstärkerfolien bei Bestrahlung mit Licht hoher Frequenz ausgeführt wurden, denn auch hier hat man es mit einer Erregung mit Elektronen zu tun und zwar durch die im Leuchtmaterial von den Hochfrequenzstrahlen ausgelösten Elektronen.

allgemeinen dieselben Eigenschaften wie die Cu-Reihe. Die Verschiebung der Banden von Blau nach Rot tritt auch hier auf; ebenso nimmt die geschätzte Intensität mit steigendem CdS-Gehalt merklich ab. Die Verschiebung der Banden ins rote Gebiet tritt —

analog der bei Lichterregung — auch hier nicht so stark auf wie bei den entsprechenden Cu-Phosphoren.

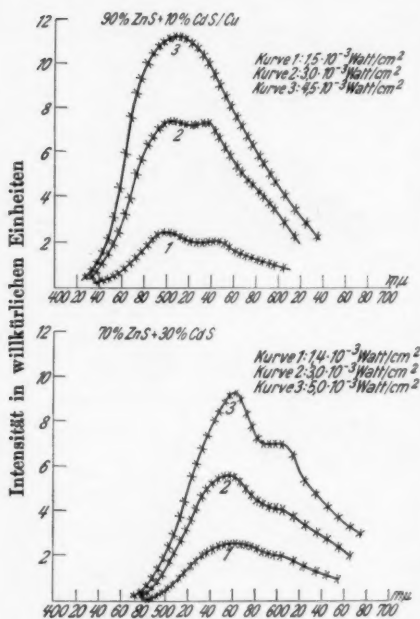


Abb. 6

Die genauen Untersuchungen haben ergeben, daß in dieser Hinsicht keine wesentliche Änderung bei allen untersuchten Phosphoren festgestellt werden konnte. Es ist lediglich die Intensität proportional mit der Strahlleistung gestiegen. Da alle Intensitätskurven der ZnS-CdS/Cu- und Ag-Reihe bei verschiedener Strahlleistung nahezu den gleichen Verlauf zeigen, soll hier nur eine Auswahl aus sämtlichen Beobachtungen gegeben werden. Abb. 6 dient als Beispiel für die Cu-Reihe, Abb. 7 für die Ag-Reihe.

Nur bei dem Phosphor mit 90% CdS-Gehalt, der mit  $10^{-1} \text{ Watt/cm}^2$  belastet wurde, konnte sehr deutlich eine Verschiebung der Emissionsbande von Rot nach Gelb festgestellt werden, eine Erscheinung, die von F. Schmidt auch schon bei anderen Phosphorgattungen fest-

### 3. Weitere Versuche

Durch verschiedene Erregungsbedingungen eines Phosphors sollte untersucht werden, ob eine Veränderung in der spektralen Intensitätsverteilung der ZnS-CdS-Phosphore eintritt.

Untersucht wurden alle Phosphore der ZnS-CdS/Cu- und Ag-Reihe, und zwar jedesmal bei drei verschiedenen Strahlleistungen, die zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-1} \text{ Watt/cm}^2$  schwankten. Die verschiedenen Strahlleistungen wurden durch Änderung der Emission des Glühfadens oder durch Änderung der Anodenspannung erreicht.



gestellt werden konnte. Diese Ausnahme mag darauf zurückzuführen sein, daß die Belastung für diesen Phosphor zu groß war und dabei eine Veränderung der Phosphorzusammensetzung eingetreten ist. Nicht berücksichtigt ist bei allen Messungen, daß die Phosphore bei Bestrahlung mit Elektronen eine Temperaturerhöhung erleiden.

#### c) Vergleich der Ergebnisse beider Erregungsarten

Beim Vergleich der gemessenen Intensitätskurven der beiden benutzten Erregungsarten zeigt sich einmal die schon eingangs erwähnte bessere Erregbarkeit der bei jedem Phosphor möglichen Banden durch Elektronenstrahlen als durch Licht bestimmter Wellenlängengebiete. Man vergleiche, um dies zu erkennen, die Intensitätskurven der Abb. 1 mit den Kurven der Abb. 4. Bei Elektronenstrahlerregung sehen wir die Emissionen der Phosphore, besonders der Mischphosphore mit niederem ZnS-Gehalt, viel weiter

über das Spektrum ausgedehnt als bei Lichterregung. Sodann treten alle Teilbanden in ganz anderen Intensitätsverhältnissen zueinander bei Elektronenstrahlerregung auf als bei Lichterregung. Es kommt hier die verschiedene gute Erregbarkeit der Teilbanden durch Licht verschiedener Wellenlängen in Betracht, eine Erscheinung, die wir schon auf S. 347 aus Grund der Untersuchungen von E. Nitka besprochen haben.

Die hier gewonnenen Tatsachen stimmen mit den Erfahrungen von P. Lenard<sup>1)</sup> und H. W. Ernst<sup>2)</sup> vollkommen überein. Beide Forscher konnten zeigen, daß bei Licht- und Elektronen-

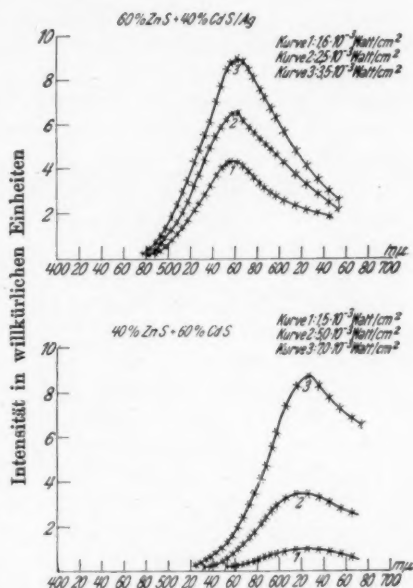


Abb. 7

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. S. 466. 1903.

2) H. W. Ernst, Ann. d. Phys. 22. S. 1051. 1927.

bestrahlung dieselben Teilbanden erregt werden, aber in verschiedenen Intensitätsverhältnissen auftreten können.

#### D. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Mischphosphorreihen  $\text{ZnS-CdS/Cu}$  und  $\text{ZnS-CdS/Ag}$  hergestellt und untersucht. Von besonderem Interesse war die Herstellung von wohldefinierten und leicht reproduzierbaren Phosphoren. Durch Anwendung der Volta'schen Spannungsreihe konnte das Grundmaterial  $\text{ZnS}$  weitgehendst von seinen störenden Beimengungen befreit und dadurch eine wesentliche Erleichterung der Herstellung von reinem  $\text{ZnS}$  erreicht werden.

Folgende wesentliche Punkte, die sich im Laufe der Präparation und Untersuchung der Phosphore ergaben, seien hier noch einmal besonders erwähnt.

1. Das isomorphe Cadmiumsulfid kann das Zinksulfid bei bestimmtem Metallzusatz beliebig ersetzen.

2. Silbermischphosphore beanspruchen ungefähr nur  $\frac{1}{40}$  von dem Metallzusatz, den die Kupfermischphosphore zur Herstellung der gleichen Intensität nötig haben.

3. Mit steigendem Cadmiumgehalt verschieben sich die Emissionen der Mischphosphore von Blau nach Rot.

4. Reine  $\text{CdS/Cu}$ - und  $\text{CdS/Ag}$ -Phosphore zeigen bei Kathodenstrahlerregung eine schöne tiefrote Farbe. Die Maxima ihrer Emissionen liegen jedoch im Ultrarot.

5. Mischphosphore mit hohem Cadmiumsulfidgehalt verlangen zur guten Ausbildung ihrer Zentren mehr Metallzusatz als Mischphosphore mit niedrigem Kaliumsulfidgehalt.

6. Nachleuchtdauer nimmt ab:

- a) mit steigendem Cadmiumgehalt,
- b) mit steigendem Metallzusatz.

7. Durch Variation des Metallzusatzes bei einem bestimmten Mischphosphor tritt deutlich eine Verschiebung der Intensitätsverteilung in den Emissionen ein.

8. Durch Variation von Glühdauer, Schmelzzusatz, Glühtemperatur und Metallmenge kann bei einem bestimmten Mischphosphor eine spektrale Intensitätsverschiebung von Rot bis Grün hervorgerufen werden.

9. Mischphosphore, die als aktivierendes Metall  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$  oder  $\text{Mn}$  besitzen, können bei bestimmter Glühtemperatur und Glühdauer auch ohne Schmelzzusatz mit starker Intensität hergestellt werden.

Auf Grund dieser Beobachtungen ist es möglich, Phosphore mit bestimmter Farbe und Nachleuchtdauer herzustellen.

Die vorliegende Untersuchung wurde in den Jahren 1934 bis 1936 auf Anregung und unter der Leitung meiner Kameraden Prof. Dr. Schmidt und Dozent Dr. Wesch in der Physikalisch-Technischen Abteilung des Philipp-Lenard-Institutes ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer Prof. Dr. Becker, dem Direktor des Philipp-Lenard-Institutes, danke ich bestens dafür, daß er neben meiner physikalischen Ausbildung auch meine experimentellen Arbeiten durch Überlassung vieler Apparate seines Institutes wesentlich förderte. Besonderer Dank gebührt auch der Fernseh-A.G., Berlin-Zehlendorf, für die mir gewährte finanzielle Unterstützung.

Heidelberg, Physikalisch-Technische Abteilung des Philipp-Lenard-Institutes.

(Eingegangen 4. Juli 1937)

## Über die Absorption von Zentimeterwellen in Flüssigkeiten und Lösungen<sup>1)</sup>

Von Dietrich Elle

(Mit 10 Abbildungen)

### 1. Einleitung

Das Verhalten von Flüssigkeiten gegenüber sehr kurzen Wellen ist bisher im Gebiete der Zentimeterwellen wenig untersucht. Da hier gerade der Übergang zur Optik erfolgt, schien es nützlich, vor allem im Hinblick auf die inzwischen gewonnenen theoretischen Gesichtspunkte das vorhandene Material zu ergänzen.

Die Messung der eine Flüssigkeit kennzeichnenden Größen, Leitfähigkeit  $\sigma$  und Dielektrizitätskonstante (DK.)  $\epsilon$  kann im Gebiet der Meterwellen unmittelbar nach den für langsame Wechselströme üblichen Brückenmethoden erfolgen, wie sie in diesem Bereich besonders von M. Wien<sup>2)</sup> und seinen Schülern ausgearbeitet wurden. Im Wellenbereich von 200–20 cm ist als die zweckmäßigste die Drudesche Methode<sup>3)</sup> des Lechersystems zur Anwendung gekommen. Die Durchführung dieser Methoden im Gebiete der Zentimeterwellen führt aber wegen der Kleinheit der Wellenlänge zu erheblichen Schwierigkeiten, so daß hierfür vorläufig noch die optischen Methoden als einzige Möglichkeiten übrig bleiben.

Die vorliegende Arbeit beschränkt sich darauf, von den beiden optischen Größen, Brechungsindex  $n$  und Absorptionskoeffizient  $\kappa$  die letztgenannte zu bestimmen.

### 2. Versuchsanordnung

Da ein Magnetronsender seinerzeit für derart kurze Wellen noch nicht zur Verfügung stand, mußte auf den einfachen Hertzschen Oszillator zurückgegriffen werden. Dieser Oszillator besteht aus zwei in Duranglasröhrchen eingeschmolzenen Wolframstiftchen  $W$ . Die Anordnung zeigt Abb. 1. Um eine zu enge Kopplung mit dem Erregerkreis zu vermeiden, erfolgt die Stromzuführung wie bei E. F. Nichols und J. D. Tear<sup>4)</sup> über 2 Luftfunkenstrecken  $L$ . An den Enden der

1) Auszug aus einer Jenaer Dissertation.

2) M. Wien, Phys. Ztschr. 37. S. 155. 1936.

3) P. Drude, Wied. Ann. 55. S. 633. 1895.

4) E. F. Nichols u. J. D. Tear, Phys. Rev. 21. S. 587. 1923.

Molybdäneinschmelzdrähte sind Platindrähtchen angeschweißt, um einer Oxydation des Molybdäns an den Luftfunkenstrecken  $L$  vorzubeugen. Die Glashalter der Oszillatoren sind in einen Pertinaxrahmen  $P$  eingespannt. Die gesamte Senderanordnung befindet sich in einem Blechtrug mit Petroleum, das als Dielektrikum für die Hauptfunkenstrecke  $H$  dient. Die Anregung des Oszillators erfolgt im Sekundärkreis eines Induktors, der primär über einen Transformator mit gewöhnlichem 50periodischen Wechselstrom gespeist wird. Die Spannung an der Funkenstrecke beträgt etwa 20000 Volt.

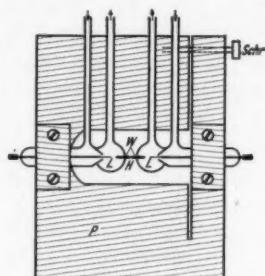


Abb. 1. Oszillator

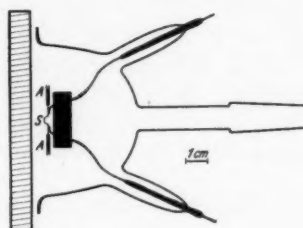


Abb. 2. Bolometer

Die Anordnung des Linsensystems entspricht im wesentlichen der von H. Dänzer<sup>1)</sup> und P. Keck<sup>2)</sup>. Als Empfänger werden Bolometer benutzt. Sie sind, abgesehen von den Radiometerempfängern [nach Untersuchungen von W. Zobel<sup>3)</sup>], die empfindlichsten Indikatoren. Ein solches Bolometer besteht aus einem Glastopf<sup>4)</sup> (Abb. 2), der mittels Normalschliff unmittelbar an eine Hochvakuumpumpe angesetzt werden kann. Die Herstellungsart der Bolometer gleicht ebenfalls der von H. Dänzer und P. Keck angegebenen [Schleifchen  $S$  von Wollastondraht ( $\Phi 2\mu$ )]. Über die seitlich frei gelassenen Enden des Wollastondrähchens sind zur Abstimmung dieser Antenne  $A$  feine Kanülen (von Injektionsspritzen) übergestreift. Die Ränder dieser Bolometertöpfe sind vollkommen eben abgeschliffen, so daß sie mit einer starken Spiegelglasplatte vollkommen vakuumdicht abgeschlossen werden können. Das Bolometer befindet sich als Zweig in einer

1) H. Dänzer, Ann. d. Phys. [5] 2. S. 27. 1929.

2) P. Keck, Ann. d. Phys. [5] 15. S. 903. 1932.

3) W. Zobel, Ztschr. f. Hochfr. u. Elektroak. 40. S. 5. 1932.

4) Diese Glastöpfe wurden mir von der Firma Schott u. Gen. in Jena freundlicherweise zur Verfügung gestellt, wofür ich ihr auch hiermit meinen besten Dank ausdrücken möchte.

Wheatstoneschen Brückenordnung. Als Anzeigeinstrument dient hierbei ein Spiegelgalvanometer von Hartmann & Braun (Stromempfindlichkeit:  $1,3 \cdot 10^{-8}$  Amp./Skt.). Es genügt, hier jeweils den ersten Ausschlag zu bestimmen. Denn es stellte sich heraus, daß dieser dem nach dem Einschwingen gemessenen Ausschlag proportional ist. Der hierbei etwa auftretende Fehler ist vernachlässigbar gering. Die Gesamtanordnung der Apparatur ist aus Abb. 3 ersichtlich.

Der Petroleumtrog des Senders  $S$  trägt seitlich je ein Hartgummifenster. Nach der dem Hauptempfänger  $E_1$  entgegengesetzten Seite ist ein Kontrollempfänger<sup>1)</sup>  $E_2$  angebracht, um die Schwankungen der Senderintensität auszugleichen. Dieser Kontroll-

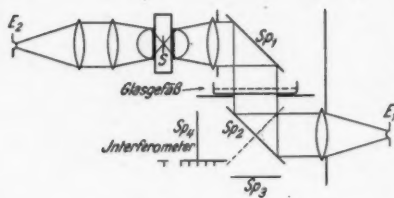


Abb. 3. Gesamtaufbau

empfänger  $E_2$  befindet sich in einer vollkommen vom Hauptempfänger  $E_1$  getrennten Brückenordnung. Die Ausschläge der beiden Galvanometer können durch eine geeignete Prismenanordnung unmittelbar nebeneinander in ein und demselben Fernrohr beobachtet werden. Das Ver-

hältnis dieser beiden Ausschläge muß unabhängig von den Senderschwankungen konstant bleiben, solange im Strahlengang keine Veränderung vorgenommen wird und keine anderen Störungen vorliegen.

Der naheliegende Gedanke einer Kompensationsschaltung erwies sich als wenig günstig, da man in dieser Schaltung äußere Störungen, die auf die beiden Empfänger verschieden wirken, nicht als solche erkennt.

Der Aluminiumspiegel  $Sp_2$  kann durch eine Glasplatte [in der Lage der gestrichelten Linie (Abb. 3)] ersetzt werden. Diese Glasplatte dient als halbdurchlässiger Spiegel für ein Michelsoninterferometer zur Wellenlängenmessung. Eine waagrecht angebrachte Aluminiumplatte  $Sp_3$  ist der feststehende Spiegel des Interferometers. Der Spiegel  $Sp_4$  ist unter der Senderanordnung angebracht und kann auf einer optischen Bank meßbar verschoben werden<sup>2)</sup>.

1) Vgl. K. F. Lindmann, Ann. d. Phys. [4] 38. S. 530. 1912.

2) Ein Teil der Vorarbeit im Aufbau der Apparatur wurde mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bereits durch Herrn Dr. Batsch erledigt, dem ich hierfür bestens danke.



## 3. Vorbereitende Untersuchungen

## a) Empfindlichkeitssteigerung

Um die Empfindlichkeit der gesamten Apparatur zu erhöhen, muß die Intensität des Senders möglichst vergrößert werden. Die Intensität ist proportional der Funkenzahl  $n$ , der Kapazität  $C$  und dem Quadrat der Spannung  $V^2$ . Die Kapazität  $C$  des Oszillators kann ohne Veränderung seiner Maße und damit der Wellenlänge nicht vergrößert werden. Zur Steigerung der Funkenzahl  $n$  wurde versucht, einen Röhrensender zur Anregung zu benutzen. Dieser gibt aber Anlaß zu unmittelbaren Störungen und konnte deshalb nicht zur Anwendung kommen. Zur Erhöhung der Durchschlagsspannung  $V$  dient wie üblich Petroleum statt Luft als Dielektrikum. Eine wesentliche Verbesserung der Senderintensität wird durch Verkleinern der Hauptfunkenstrecke  $H$  mittels der Flügelschraube *Schr* (Abb. 1) an der Senderanordnung erreicht. Allerdings darf diese Funkenstrecke nicht zu eng werden, um ein ungleichmäßiges Arbeiten des Senders zu vermeiden.

Die von dem Hertz'schen Oszillator gelieferte Strahlungsintensität ist verhältnismäßig gering und muß deshalb möglichst gebündelt werden. Das geschieht durch das Linsensystem aus Paraffin. Die Durchmesser der hier benutzten Linsen und Blenden sind von der Größenordnung der Wellenlänge. Es ist deshalb selbstverständlich, daß hier Fresnelsche Beugungserscheinungen eine große Rolle spielen. Die am Empfänger gemessene Strahlungsintensität ist deshalb sehr vom Durchmesser und Abstand der benutzten Blenden und Linsen abhängig. Je nachdem, ob hier z. B. nur die erste oder auch die zweite Fresnelsche Zone zur Wirksamkeit kommt, ist die gemessene Intensität größer oder kleiner<sup>1)</sup>. Trotzdem kann durch das Linsensystem eine genügende Steigerung der Strahlungsintensität am Empfänger erreicht werden. Das zeigt, daß die Abbildung bei nicht zu großen Wellenlängen auch unter diesen Umständen ganz brauchbar ist.

Die Empfindlichkeit des Bolometerempfängers hängt einmal von seinem Widerstand, der Antennenlänge (bzw. deren Abstimmung), außerdem von dem durch den betreffenden Zweig der Wheatstoneschen Brücke fließenden Ruhestrom  $i_0$  und schließlich in besonderem Maße von dem Restgasdruck im Bolometer ab. Der Widerstand der benutzten Bolometer wurde in der Größenordnung von 73 Ohm ge-

1) Vgl. P. Keck, Diplomarbeit T. H. München 1932. Diese Arbeit wurde mir freundlicherweise von Herrn Dr. Keck bei der Firma C. Zeiss, Jena, zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm auch hierdurch vielmals danke.

wählt<sup>1)</sup>. Die Empfindlichkeitssteigerung durch Veränderung des Ruhestroms  $i_b$  beträgt nur etwa 40%, ist also verhältnismäßig gering. Eine bedeutende Erhöhung hingegen kann durch genügendes Auspumpen der Bolometer erreicht werden.



Abb. 4. Abhängigkeit der Empfindlichkeit  $E$  vom Gasdruck im Bolometer

Die Abhängigkeit der Empfindlichkeit  $E$  in Prozenten der Maximalempfindlichkeit vom Druck (Millimeter Hg) zeigt die Kurve in Abb. 4. Sie gleicht in ihrer Gestalt vollkommen der von W. Zobel<sup>2)</sup> gemessenen Kurve. Die Empfindlichkeit bei einem Restgasdruck von  $10^{-3}$  mm Hg beträgt danach etwa das 40fache derjenigen bei Atmosphärendruck. Durch diese Maßnahmen wird eine wesentliche Empfindlichkeitssteigerung der gesamten Apparatur erreicht, wie sie für die späteren Absorptionsmessungen notwendig ist.

#### b) Ausschaltung von Störungen

Mit der Empfindlichkeit der Apparatur steigen aber auch die Störungen. Um diese möglichst herabzusetzen, sind die Anordnungen von Sender und Empfänger in Blechkästen eingeschlossen. Durch Abschirmen kann der durch Reflexionen an den Wänden usw. an den Empfänger gelangende Anteil der Strahlung sehr herabgesetzt werden. Dieser Streustrahlung entsprechen etwa 2–3 Skt. des Galvanometerausfalls. Dieser Betrag ist bei geringen Absorptionen vernachlässigbar klein, bei sehr hohen Absorptionen kann er aber bis zu 30% des Gesamtausfalls betragen und muß deshalb jeweils von den beobachteten Ausschlägen abgezogen werden. Eine weitere Luftfunkenstrecke als Vorfunkkenstrecke, wie sie im anregenden Kreis des Oszillators bei E. F. Nichols und J. D. Tear<sup>3)</sup> eingeschaltet war, wurde weggelassen, weil sie trotz guter Abschirmung erhebliche Störungen verursacht.

In der Brückenordnung ist im Nebenzweig von dem Bolometer, welches als Empfänger dient, ein zweites angebracht, um die Temperaturschwankungen der Umgebung auszugleichen. Eine nahezu vollständige Unabhängigkeit von diesen Temperaturschwankungen kann durch genügendes Auspumpen der Bolometer erreicht werden.

1) Vgl. P. Keck, Ann. d. Phys. [5] 15. S. 903. 1932.

2) W. Zobel, a. a. O.

3) E. F. Nichols u. J. D. Tear, a. a. O.

Alle vier Bolometer der beiden Empfängeranordnungen sind an ein und dieselbe Pumpleitung angeschlossen, stehen also unter dem gleichen Gasdruck. Aus einer stetigen Änderung der Galvanometernullpunkte kann man ohne weiteres auf eine Änderung des Gasdrucks im Bolometer schließen. Die Empfindlichkeitssteigerung mit abnehmendem Gasdruck ist nicht bei allen Bolometern die gleiche. Deshalb ändert sich das Ausschlagsverhältnis  $\alpha_1/\alpha_2$  der Galvanometer mit dem Druck im Bereich von  $10^{-2}$  mm Hg bis  $10^1$  mm Hg (Bereich der größten Änderung der Empfindlichkeit vgl. Abb. 4). Man muß daher bei einem annähernd konstanten Restgasdruck, der kleiner als  $10^{-2}$  mm Hg ist, arbeiten, um ein konstantes Ausschlagsverhältnis  $\alpha_1/\alpha_2$  zu behalten.

#### c) Abstimmen des Empfängers

Die Wellenlängenmessung wird mit dem vorn beschriebenen Michelsoninterferometer durchgeführt. Die Strahlungsintensität (Verhältnis der Galvanometerauslässe  $\alpha_1/\alpha_2$ ) in Abhängigkeit von der Stellung des verschiebbaren Spiegels  $Sp_4$  (vgl. Abb. 3) ergibt eine periodische Interferenzkurve, aus der die Wellenlänge bestimmt werden kann. Die Kurve zeigt, solange Sender und Empfänger nicht abgestimmt ist, vollkommen ungleichmäßige Abstände ihrer Extrema. Ein Beispiel dafür ist die Kurve in Abb. 5. Hier ist die vom Sender gelieferte Wellenlänge etwa 7,5 cm und die Länge der Bolometerantenne  $l_E = 33$  mm. Um nun eine für die Messung definierte Wellenlänge zu haben, muß der Empfänger auf die Senderwelle abgestimmt werden. Die Güte der Abstimmung kann an der Gestalt der gemessenen Wellenlängenkurve und der Gleichmäßigkeit der Abstände ihrer Extrema kontrolliert werden. So wird eine Wellenlänge von  $\lambda = 4,0 \pm 0,1$  cm gemessen bei einem Oszillator der Länge  $2 \times 8,8$  mm und der Dicke 1,9 mm. Die Antenne des Bolometers hat wie im oben genannten Falle eine Gesamtlänge von  $l_E = 33$  mm. Die entsprechende Wellenlängenkurve (Abb. 6) zeigt zwar gleichmäßige Abstände ihrer Extrema, im Gesamtbild aber gewisse Schwankungen. Das ist offenbar bedingt durch die Überlagerung einer Welle, deren Länge ein ganzzahliges Vielfaches der gemessenen Wellenlänge von  $\lambda = 4$  cm beträgt. Anderenfalls dürften die Abstände ihrer Extrema nicht mehr gleich sein. Ein Vergleich der beiden letzten Kurven (Abb. 5 und 6) zeigt deutlich, daß die dem Empfänger zugehörige Welle die vorherrschende ist. Trotzdem entspricht einer Wellenlänge von 4 cm nach W. Zobel<sup>1)</sup> eine Bolometerantenne von nur etwa 12 mm

1) W. Zobel, a. a. O.

Länge. Es muß deshalb angenommen werden, das durch den Sender nicht die Eigenwelle des Empfängers, sondern eine ihrer Oberwellen angeregt worden ist. Die Grundwelle macht sich lediglich in den Schwankungen der Kurve als Überlagerung in verkleinertem Maße bemerkbar. Denn die Eigenwelle des Empfängers bei einer Antennenlänge von 33 mm muß auf jeden Fall erheblich größer als 4 cm sein. Der Vorteil dieser längeren Antenne ist die

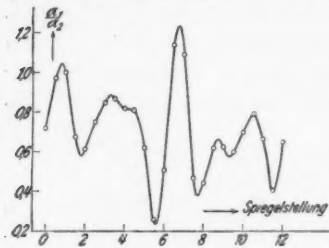


Abb. 5.

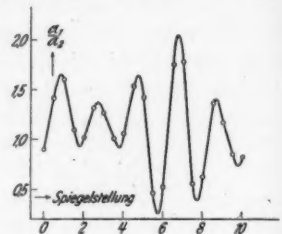


Abb. 6.

## Interferometerkurven

größere Aufnahmefähigkeit und damit die größere Empfindlichkeit des Empfängers. Die in dieser Anordnung gemessenen Ausschläge des Galvanometers gehen weit über die Skala hinaus. Diese Empfindlichkeit ist aber später zur Messung der hohen Absorptionen, wie sie bei den Elektrolyten auftreten, unbedingt notwendig.

## d) Messungen an Glas

Als Absorptionsgefäß dient eine weite Glasschale mit flachem Boden. Es soll nun untersucht werden, welcher Art die an Glas auftretenden Verluste sind und damit auch gleichzeitig die Brauchbarkeit der Apparatur geprüft werden. Zu diesem Zweck wird versucht, die Absorption von Glas zu bestimmen. Hierzu dient eine Anzahl photographischer Platten, die vorher von ihrer Schicht befreit worden waren. Die Schichtdicke des Glases kann durch einfaches Aufeinanderlegen dieser Platten verändert werden.

Die Absorptionsmessung erfolgt durch Bestimmung der durchgelassenen Intensität  $I$  in Abhängigkeit von der Schichtdicke  $d$  des absorbierenden Körpers (vgl. auch J. D. Tear<sup>1)</sup> und F. Eckert<sup>2)</sup>. Es ergibt sich für  $I = f(d)$  eine Exponentialkurve, die von Interferenzen überlagert ist. Die hier auftretenden Newtonschen Interferenzen entstehen durch den Gangunterschied zwischen den un-

1) J. D. Tear, Phys. Rev. 21. S. 611. 1923.

2) F. Eckert, Berl. Ber. d. Phys. Ges. 15. S. 307. 1913.

mittelbar und den erst nach mehrmaliger Reflexion an den Grenzschichten hindurchgehenden Strahlenanteilen. Das Ergebnis der Absorptionsmessung an Glas zeigt die Kurve in Abb. 7. Der Einfluß der genannten Interferenzen ist hier außerordentlich groß. Trotzdem läßt sich durch diese Wellenlinie eine ausgeglichene Kurve hindurchlegen, die gut einer Exponentialfunktion folgt. Daraus erhält man eine Absorptionskonstante

$$h = 0,053 \pm 0,003.$$

Hieraus folgt gemäß der bekannten Beziehung:

$$h = \frac{4\pi n\kappa}{\lambda_0},$$

$$n\kappa = 0,017 \pm 0,001 \text{ für } \lambda_0 = 4 \text{ cm.}$$

Das ist  $1,4\%$  des später bestimmten  $n\kappa$ -Wertes von Wasser. Da  $n\kappa$  in den Exponenten eingeht, ist die Absorption also außerordentlich gering. Dies wird auch durch das starke Hervortreten der Interferenzen bewiesen. Das zeigt, daß der Brechungsindex groß, die Absorption aber klein ist. Aus dem mittleren Abstand der Extrema folgt für den Brechungsindex  $n_g = 2,6$ . Dieser Brechungsindex  $n_g$  von Glas soll nun nochmals genauer mit dem Michelsoninterferometer gemessen werden. Dabei wird die bei Einbringen des Glases in den einen Strahlengang entstehende Änderung des Lichtwegs bestimmt. Hier stört aber bei senkrechter Stellung des Glases zum Strahlengang das hohe Reflexionsvermögen. Diese Schwierigkeit kann aber durch Schiefstellung des Glases behoben werden. Dadurch wird einmal der reflektierte Strahlenanteil abgelenkt und unwirksam gemacht, außerdem ist hierbei das Reflexionsvermögen stark herabgesetzt, vorausgesetzt, daß die Schwingungsebene der einfallenden polarisierten Strahlung der Einfallsebene parallel ist. Der durch die Schiefstellung veränderte Lichtweg muß dann noch berücksichtigt werden.

Die Messung an einer Glasplatte von  $d = 3,7$  cm Dicke unter einem Neigungswinkel  $\alpha = 45^\circ$  ergibt eine Verschiebung des Interferenzmaximums von  $l_x = 6,4 \pm 0,2$  mm, also:

$$n_g = 2,67 \pm 0,05 \text{ bei } \lambda_0 = 4 \text{ cm.}$$

Dieses Ergebnis steht innerhalb der Fehlergrenzen in Übereinstimmung mit dem von H. Rubens<sup>1)</sup> bei  $\lambda = 5,7$  cm gemessenen

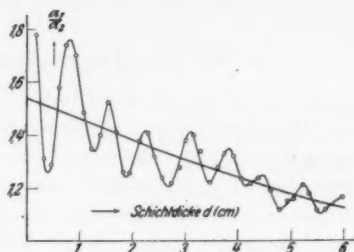


Abb. 7. Glas

1) H. Rubens, Sitzber. d. Königl. Preuß. Akad. d. W. XXXVIII. S. 555. 1917.  
Annalen der Physik. 5. Folge. 30.

Wert. Daraus berechnet sich nach der Fresnelschen Formel ein Reflexionsvermögen von  $R = 20\%$ . Unter Berücksichtigung der mehrfachen Reflexion an den beiden Grenzschichten des Glases und unter Vernachlässigung der Absorption und der Interferenzen ergibt sich ein Gesamtverlust durch Reflexion von  $33,3\%$  bei senkrechtem Einfall.

#### 4. Meßergebnisse an Flüssigkeiten und Diskussion

##### a) Allgemeines

Bei den Absorptionsmessungen an Flüssigkeiten entspricht die Intensität  $I_0$  einer dünnen Anfangsschichtdicke  $d_0$ . Die Schicht der absorbierenden Flüssigkeit wird dann durch Aufgießen einer bestimmten Flüssigkeitsmenge um je  $\frac{1}{2}$  mm nacheinander verändert und jeweils die entsprechende durchgelassene Intensität  $I$  gemessen.

Es gilt dann:

$$I = I_0 \cdot e^{-h(d-d_0)},$$

wobei

$$h = \frac{4\pi n \kappa}{\lambda_0}$$

ist.

Eine genaue, immer gleichmäßige Schichtdickenänderung ist damit gewährleistet. Allerdings muß eine genügende Anzahl von Meßpunkten aufgenommen werden, um die störenden Interferenzen auszugleichen. Bei Beginn wird, wie schon erwähnt, durch Abblenden der Anteil der Streustrahlung festgestellt und dann jeweils von den gemessenen Ausschlägen abgezogen.

##### b) Cyclohexan $(CH_2)_6$ und Benzol $C_6H_6$

Beide Moleküle besitzen kein Dipolmoment, dürften also nach der Theorie keine Absorption aufweisen. Wenn man hier  $\log J_0/J$  in Abhängigkeit von der Schichtdicke  $d - d_0$  aufträgt, so müßte sich, abgesehen von den Interferenzen, eine Gerade ergeben. Wie bei der Messung an Glas sind aber auch hier die Newtonschen Interferenzen sehr stark ausgeprägt, welche eine Unsicherheit des Absorptionskoeffizienten bewirken. Es ergibt sich für Cyclohexan:

$$n \kappa = 0,015 \pm 0,001 \text{ bei } 19^\circ \text{ C und } \lambda_0 = 4 \text{ cm}$$

und für Benzol:

$$n \kappa = 0,015 \pm 0,0015 \text{ bei } 18,3^\circ \text{ C und } \lambda_0 = 4 \text{ cm.}$$

Dies sind innerhalb der Meßfehler dieselben geringen Werte, welche auch an Glas gemessen worden sind.

Da das Reflexionsvermögen an Benzol nicht allzu hoch und eine nur verschwindend geringe Absorption vorhanden ist, kann der



Brechungsindex mit dem Michelsoninterferometer gemessen werden. Hierzu braucht nur das Absorptionsgefäß auf den Spiegel  $Sp_3$  (vgl. Abb. 3) des Interferometers gesetzt zu werden. Man mißt dann die Verschiebung des Interferenzmaximums nach Aufgießen einer bestimmten Flüssigkeitsschicht  $l_B$ . Es ergibt sich für den Brechungsindex von Benzol ( $l_B = 24$  mm):

$$n_B = 1,48 \pm 0,02 \text{ bei } 18^\circ \text{ C und } \lambda_0 = 4 \text{ cm.}$$

Die Abweichung von  $\sqrt{\epsilon} = 1,51$  liegt noch innerhalb der Meßfehler, wenn man berücksichtigt, daß auch die elektrisch gemessenen Werte von  $\epsilon$  bis zu 2% schwanken. Im Bereich der Zentimeterwellen ist also für das dipolfreie Benzol bereits der statische Wert von  $\epsilon$  erreicht.

Ungeklärt ist die hier gemessene geringe Absorption. Wahrscheinlich handelt es sich um die äußersten Ausläufer der bei diesen Substanzen vorhandenen Ultrarotabsorptionsbanden.

#### c) Äthylalkohol $C_2H_5OH$

In der entsprechenden Absorptionskurve (Abb. 8) fallen im wesentlichen nur die ersten Meßpunkte aus der Geraden heraus, da sich wegen der hohen Absorption die störenden Interferenzen nur noch in dünnen Schichten ausbilden können.

Das Ergebnis ist:

$$h = 1,84 \pm 0,015.$$

Der Meßfehler von  $h$  ist also bedeutend geringer als in den vorhergehenden Messungen. Demgegenüber muß deshalb bei Berechnung von  $n_\infty$  noch der bei der Wellenlängenmessung auftretende Fehler ( $\lambda_0 = 4,0 \pm 0,1$  cm) berücksichtigt werden. Dann wird:

$$n_\infty = 0,587 \pm 0,015 \text{ bei } 18,7^\circ \text{ C und } \lambda_0 = 4 \text{ cm.}$$

Es soll nun untersucht werden, wie weit dieser Meßpunkt für  $n_\infty$  bei  $\lambda_0 = 4$  cm auf Grund der Debyeschen Dipoltheorie<sup>1)</sup> mit bereits vorliegenden Messungen übereinstimmt. Mit Hilfe der Debyeschen Formeln:

$$n^2 x^2 = \frac{1}{2} \left[ \sqrt{\frac{\epsilon_0^2 + n_0^4 x^2}{1 + x^2}} - \frac{\epsilon + n_0^2 x^2}{1 + x^2} \right],$$

$$x = \frac{\epsilon_0 + 2}{n_0^2 + 2} \omega \tau$$

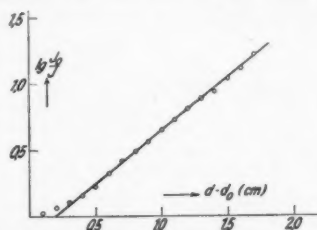


Abb. 8. Äthylalkohol

1) P. Debye, „Polare Molekeln“. S. 105. Hirzel, Leipzig 1929.

und

$$\lambda_s = x \cdot \lambda_0^1)$$

ergibt sich eine „Sprungwellenlänge“<sup>2)</sup>

$$\lambda_s = 53 \pm 2,5 \text{ cm} \quad (\epsilon_0 = 26, n_0^2 = 1,85).$$

Nach den von M. v. Ardenne, O. Groos und G. Otterbein<sup>3)</sup> am Lechersystem durchgeführten Messungen ist in Übereinstimmung mit dem größten Teil anderer Messungen  $\lambda_s = 27 \text{ cm}$ . In der in der zitierten Arbeit angegebenen Kurve fällt lediglich ein Wert von S. Mizushima<sup>4)</sup> heraus, nämlich  $\epsilon = 17,5$  bei  $\lambda = 59 \text{ cm}$  und  $20^\circ \text{ C}$ . Die daraus berechnete Sprungwellenlänge beträgt  $\lambda_s = 45,5 \text{ cm}$ , also ein Wert, der dem hier gemessenen sehr viel näher kommt. Die Unterschiede der genannten  $\lambda_s$ -Werte liegen aber vollkommen außerhalb der hier angegebenen Fehlergrenze und bedürfen deshalb noch der Klärung.

d) Glycerin  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$

Zur Prüfung des Wassergehaltes von Glycerin wurde vor und nach der Messung das spez. Gew.  $s$  mit dem Pyknometer festgestellt. Die Absorptionsmessung ergab  $h = 1,01 \pm 0,01$  und (unter Berücksichtigung des Fehlers von  $\lambda_0 = 4,0 \pm 0,1 \text{ cm}$ )

$$nx = 0,32 \pm 0,01 \text{ bei } 20^\circ \text{ C und } \lambda_0 = 4 \text{ cm.}$$

Das spez. Gew. dieser Lösung betrug  $s = 1,2575$ . Das entspricht nach Tabellen (Landolt-Börnstein) einem Wassergehalt von  $2\%$ . Die aus  $nx$  berechnete Sprungwellenlänge beträgt ( $\epsilon_0 = 43, n_0^2 = 2,17$ )

$$\lambda_s = 168 \pm 9 \text{ cm.}$$

Um nun den Einfluß des Wassergehaltes von Glycerin auf die Absorption zu untersuchen, wurde etwas Wasser zugesetzt. Dabei zeigte sich eine Erhöhung der Absorption, nämlich

$$nx = 0,38 \pm 0,01$$

für eine Lösung von  $s = 1,2538$ , d. h.  $3,5\%$  Wassergehalt. Als Sprungwellenlänge berechnet sich daraus  $\lambda_s = 142 \pm 6 \text{ cm}$ , also ein Wert, der vollkommen außerhalb der oben angegebenen Fehlergrenze liegt. Eine Zunahme des Wassergehalts um rund  $1,5\%$  bewirkt also für  $\lambda_s$  schon einen Fehler von  $15\%$ .

1) J. Malsch, Phys. Ztschr. 33. S. 19. 1932.

2) M. Wien, a. a. O.

3) M. v. Ardenne, O. Groos u. G. Otterbein, Phys. Ztschr. 37. S. 533. 1936.

4) S. Mizushima, Sc. Pap. I. P. C. R. Tokyo. 9. S. 209. 1928.

Hier liegt offenbar überhaupt der Grund für die Unsicherheit der Meßergebnisse an Glycerin, wie sie aus der Arbeit von W. Ziegler<sup>1)</sup> z. B. hervorgeht. Aus den Messungen an längeren Wellen (größer als 1 m) wird als Sprungwellenlänge etwa  $\lambda_s = 200$  cm bestimmt. Dieser Wert muß als der wahrscheinlichste gelten, wenn man bedenkt, daß hier für die Lösung von 2% Wassergehalt  $\lambda_s = 168$  cm gemessen wurde, ein Zusatz von weiteren 1,5% eine Verkleinerung von  $\lambda_s$  um 15% bewirkt, also von dem  $\lambda_s$ -Wert bei 2% Wassergehalt auf einen wahren Wert von etwa  $\lambda_s = 200$  cm zu schließen ist.

#### e) Wasser- und Zuckerlösungen

Die Absorption des Wassers ist so groß, daß nur wenige Meßpunkte (bis zu einer Schichtdicke von nur 0,6 cm) aufgenommen werden können. Andererseits ist trotzdem wegen des hohen Reflexionsvermögens von Wasser auch noch der störende Einfluß der Newtonschen Interferenzen bemerkbar. Es ergibt sich:  $h = 3,7 \pm 0,2$  und

$$n\alpha = 1,18 \pm 0,07 \text{ bei } 18^\circ \text{ C und } \lambda_0 = 4 \text{ cm.}$$

Daraus berechnet sich nach den Debyeschen Formeln ( $\epsilon = 80,3$ ,  $n_0^2 = 1,8$ )

$$n = 8,7 \text{ und } \alpha = 0,136$$

und

$$\lambda_s = 1,13 \pm 0,08 \text{ cm.}$$

Wie bei Äthylalkohol sind auch hier die Meßergebnisse für  $\lambda_s$  sehr verschieden. Nach M. v. Ardenne, O. Groos und G. Otterbein<sup>2)</sup> erhält man  $\lambda_s = 2,8$  cm. Auch ist das in folgendem durch Messungen an Elektrolyten berechnete  $\lambda_s$  von Wasser größer als 1,13 cm. Auf jeden Fall steht aber fest, daß die Sprungwellenlänge kleiner als 4 cm ist. Die hier auftretende Abweichung kann ihren Grund nicht in der Tatsache haben, daß hier mit gedämpften Wellen gearbeitet wurde. Denn das hätte nach der von J. Malsch<sup>3)</sup> durchgeführten Rechnung eine Vergrößerung des Absorptionswertes  $h$  zur Folge, während hier ein Wert gefunden wird, der kleiner ist, als der theoretisch nach den anderen Messungen zu erwartende.

Nach der Theorie muß sich nun dieses  $\lambda_s$  nach größeren Wellenlängen verschieben, wenn die Zähigkeit  $\eta$  des Wassers vergrößert wird entsprechend der Formel:

$$\lambda_s = \frac{8\pi^2 c \eta a^2}{kT} \cdot \frac{\epsilon_0 + 2}{n_0^2 + 2} \quad 3)$$

1) W. Ziegler, Phys. Ztschr. **35**. S. 488. 1934.

2) M. v. Ardenne, O. Groos u. G. Otterbein, a. a. O.

3) J. Malsch, Ann. d. Phys. [5] **19**. S. 709, 710. 1934.

Um das zu untersuchen, wurde die Absorption bei verschiedenen Konzentrationen wäßriger Lävuloselösungen gemessen. Das Ergebnis zeigt die Kurve in Abb. 9. Hier ist der Wert der Absorptions-

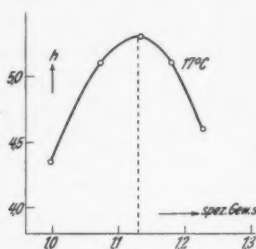


Abb. 9. Lävulose

konstante  $h$  in Abhängigkeit von dem spez. Gew.  $s$  der Lävuloselösungen aufgetragen. Die Kurve ist bei einer Temperatur von  $17^\circ \text{C}$  gemessen und zeigt ein Maximum der Absorption bei  $s = 1,13$  (33% ige Lösung). Für eine Lävuloselösung von 33% liegt also bei  $17^\circ \text{C}$  das Maximum des Absorptionswertes  $n \times$  bei der hier benutzten Wellenlänge von 4 cm. Die Sprungstelle liegt dann etwa bei einer Wellenlänge von  $\lambda_s = 6,5 \text{ cm}$ . Fast das gleiche Ergebnis konnte bei Rohrzuckerlösungen beobachtet werden.

Dieser Wert  $\lambda_s = 6,5 \text{ cm}$  fügt sich gut in eine Tabelle ein, die M. Wien<sup>1)</sup> in einer kürzlich erschienenen Abhandlung nach Messungen von M. v. Ardenne, O. Groos, G. Otterbein und W. Dahms für Rohrzuckerlösungen von 33,3% zusammengestellt hat.

Qualitativ folgt aus diesen Messungen mit Sicherheit, daß sich das Sprunggebiet bei Vergrößerung der Zähigkeit von Wasser nach längeren Wellen verschiebt.

#### f) Elektrolyte

Es wurde hier die Absorption von wäßrigen Salzsäure-, Kochsalz- und Bariumchloridlösungen bei verschiedenen verhältnismäßig hohen Konzentrationen (HCl bis 1 normal, NaCl bis 5 normal, BaCl<sub>2</sub> bis 2,8 normal) gemessen. In den Kurven der Abb. 10 ist die Abhängigkeit der Absorptionskonstante  $h$  von der Ionenleitfähigkeit  $\sigma_n$  der gemessenen Konzentrationen aufgetragen, bezogen auf eine Temperatur von  $18^\circ \text{C}$ . Der Abschnitt der Ordinate ( $h = 3,6$ ) entspricht offenbar dem Dipolverlust des Lösungsmittels, der im

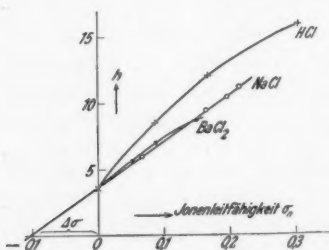


Abb. 10. Elektrolyte

Bereich der Zentimeterwellen, wo das Sprunggebiet des Wassers liegt, eine große Rolle spielen muß. Die Gesamtaborption setzt sich

1) M. Wien, Phys. Ztschr. 37. S. 871. 1936.

also zusammen aus diesem Dipolverlust ( $h_1$ ) und dem Verlust ( $h_2$ ), der infolge der Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten entsteht. Schreibt man also

$$I = I_0 e^{-(h_1 + h_2) d},$$

dann darf

$$h_2 = f \cdot \frac{\sigma_n}{n} \quad (f = \text{const})$$

gesetzt werden, da  $h$  proportional  $n\kappa$  und nach der Maxwellschen Beziehung  $\sigma$  proportional  $n^2\kappa$  ist. Nun kann sich mit steigender Konzentration sowohl der Brechungsindex  $n$  als auch der Dipolverlust ändern. Unter dem Einfluß der Ionenfelder werden die Wasserdipole nach jenen ausgerichtet. Als Folge davon ist eine Verkleinerung der DK. mit steigender Konzentration zu erwarten. Dies konnte aber bisher für diese hohen Konzentrationen (bis zu 5-normaler Lösung bei NaCl) noch nicht einwandfrei gemessen werden. Aus diesem Grunde, und da außerdem der Absorptionsindex  $\kappa$  mit der Konzentration zunimmt, ist nach  $n^2 = \frac{\epsilon}{1 - \kappa^2}$  nicht einmal einwandfrei zu entscheiden, nach welcher Richtung sich der Brechungsindex  $n$  ändert. Im übrigen werden hier, zumal bei diesen hohen Konzentrationen, noch andere Einflüsse mitspielen, die vorläufig noch nicht zu übersehen sind und deren Erforschung noch längst nicht abgeschlossen ist. Einen Anhalt bieten nur die Messungen von M. Seeberger<sup>1)</sup>, welcher bis zu 1-normal Salzlösungen keine Änderung des Brechungsindex  $n$  mit der Konzentration in diesem Gebiet ( $\lambda = 14$  cm) gefunden hat. Wenn das auch für Säuren (HCl bis zu 1normal-Lösung) und höher konzentrierter Salzlösungen (NaCl bis zu 5normal, BaCl<sub>2</sub> bis 2,8normal) gilt, so bedeutet die Krümmung der Kurven in Abb. 10 eine Verkleinerung der Dipolverluste. In diesem Falle ist für Kochsalzlösungen wegen der Gradlinigkeit der Kurve der Dipolverlust konstant und kann von dem durch die Ionenleitfähigkeit verursachten Verlust getrennt werden. Für diese Gerade läßt sich dann nämlich schreiben:  $h = 3,6 + 35,4 \cdot \sigma_n$ . Daraus ist zu entnehmen, daß eine Änderung der Absorptionskonstante um  $h = 3,6$  einer Leitfähigkeitsänderung von  $0,102 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  entspricht. Die dem Dipolverlust entsprechende Dipol-„Leitfähigkeit“<sup>2)</sup> ist danach also

$$\Delta \sigma = 0,102 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ für } 18^\circ \text{ C und } \lambda_0 = 4 \text{ cm.}$$

Die Eigenleitfähigkeit des Wasser von etwa  $\sigma_0 = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  kann demgegenüber vernachlässigt werden.

1) M. Seeberger, Ann. d. Phys. [5] 16. S. 77. 1933.

2) Vgl. M. Wien, Phys. Ztschr. 37. S. 155. 1936.

Außerdem ist noch die Temperaturabhängigkeit der Absorption für die verschiedenen Konzentrationen von NaCl-Lösungen bestimmt worden. Zu diesem Zweck wurde die zu messende Lösung im Absorptionsgefäß auf etwa  $0^\circ$  abgekühlt. Während der Temperaturzunahme auf Zimmertemperatur konnte nunmehr das Durchlassungsvermögen einer bestimmten Flüssigkeitsschicht bei den Zwischentemperaturen jeweils gemessen und in einer Kurve aufgezeichnet werden. Auf diese Weise hat man für jede Temperatur zwischen  $0$  und  $18^\circ\text{C}$  je 2 Meßpunkte, aus denen sich bei Kenntnis der Schichtdickenänderung die Absorption bestimmen läßt. Diese 2 Meßpunkte genügen jeweils vollkommen, da es im vorliegenden Fall nur auf die relative Änderung der Absorption mit der Temperatur ankommt. Als Temperaturkoeffizienten  $\alpha_0$  ergeben sich hieraus für die einzelnen Konzentrationen bezogen auf den Absorptionswert  $h$  von  $18^\circ\text{C}$ :

Konzentration . . .	5 %	15 %	20 %	25 %
Normalität . . . .	0,9	2,85	3,99	5,1
	- 0,00335	+ 0,0052	+ 0,0077	+ 0,013

$\alpha_0$  nimmt also mit der Konzentration von negativen zu positiven Werten zu. Da der Temperaturkoeffizient der Absorption von Wasser negativ, derjenige der Niederfrequenzleitfähigkeit  $\sigma_n$  des Elektrolyten positiv ist, liegt es nahe, anzunehmen, daß sich der Einfluß der Dipol-„Leitfähigkeit“ des Lösungsmittels und derjenige der Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten hier algebraisch addieren. Unter der oben gemachten Voraussetzung, daß für NaCl mit der Konzentration  $n = \text{const}$  und  $\Delta\sigma = \text{const}$  ist und unter der weiteren Annahme, daß der gemessene Temperaturkoeffizient  $\alpha_0$  der Absorptionskonstante  $h$  innerhalb der Meßfehler mit dem von  $\sigma_n + \Delta\sigma$  übereinstimmt, läßt sich folgende Gleichung aufstellen:

$$(\sigma_n + \Delta\sigma)\alpha_0 = \sigma_n\alpha_n + \Delta\sigma\alpha_d.$$

Dabei bedeutet

- $\sigma_n$  = die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten,
- $\alpha_n$  = deren Temperaturkoeffizient,
- $\Delta\sigma$  = die Dipol-„Leitfähigkeit“,
- $\alpha_d$  = deren Temperaturkoeffizient,
- $\alpha_0$  = der gemessene, aus den beiden anderen resultierende Temperaturkoeffizient.

$\sigma_n$  und  $\alpha_n$  lassen sich aus Tabellen entnehmen. Unbekannt sind nur  $\Delta\sigma$  und  $\alpha_d$ . Da im vorliegenden Fall 4 verschiedene



Konzentrationen von Kochsalzlösungen gemessen worden sind, hat man 4 Gleichungen mit 2 Unbekannten. Die Rechnung ergibt:

$$\Delta\sigma = 0,104 \pm 0,002 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

und

$$\alpha_d = -0,02 \text{ für } 18^\circ \text{ C und } \lambda_0 = 4 \text{ cm.}$$

Das wäre also auch hier für die Dipoleitfähigkeit innerhalb der Meßfehler derselbe Wert, wie er aus der Kurve für die NaCl-Lösung in Abb. 10 bestimmt worden ist.

Die beiden Werte  $\Delta\sigma = 0,104$  und  $\alpha_d = -0,02$  befriedigen die Gleichungen für die Konzentrationen von 5%, 15% und 20% vollkommen, nicht aber die von 25%. In diesem Falle ist der gemessene Temperaturkoeffizient  $\alpha_0$  zu hoch. Das kann bedeuten, daß die oben bezüglich  $\alpha_0$  gemachte Voraussetzung hier nicht erfüllt ist.

Aus der nach vorliegenden Messungen bestimmten Dipol-, Leitfähigkeit“

$$\Delta\sigma = 0,103 \pm 0,003 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

ergibt sich nach der Formel

$$\sigma = \frac{1}{60} \frac{(\epsilon_0 - n_0^2) \lambda_s}{\lambda_s^2 + \lambda^2} \lambda_s^2$$

eine Sprungwellenlänge von

$$\lambda_s = 1,42 \pm 0,14 \text{ cm für Wasser bei } 18^\circ \text{ C.}$$

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von Ch. Schmelzer<sup>3)</sup> wird die Sprungwellenlänge von Wasser bei etwa 20° C zwischen 1,2—1,7 cm angegeben. Der hier vorliegende Wert von  $\lambda_s = 1,4$  cm paßt also gut in diese Grenzen.

#### Zusammenfassung

1. Es wird die für Absorptionsmessungen bei  $\lambda = 4$  cm benutzte Apparatur beschrieben.
2. Die Messung an Glas ergibt eine sehr geringe Absorption und einen Brechungsindex von  $n = 2,67$ , ein Wert, der innerhalb der Fehlergrenzen mit dem von H. Rubens bei  $\lambda = 5,7$  cm gemessenen übereinstimmt.
3. Das Ergebnis für den Brechungsindex von Benzol zeigt, daß im Gebiete der Zentimeterwellen der statische Wert von  $\epsilon$  bereits erreicht ist. Es wird außerdem eine sehr geringe Absorption festgestellt, ebenso an Cyclohexan.

1) P. Debye, „Polare Molekeln“, S. 108, 114. Hirzel, Leipzig 1929.

2) Vgl. W. Hackel, Phys. Ztschr. 38. S. 195. 1937.

3) Ch. Schmelzer, Ann. d. Phys. [5] 28. S. 35. 1937.

4. Der Wert der Sprungwellenlänge für Äthylalkohol steht annähernd in Übereinstimmung mit einer Messung von S. Mizushima bei  $\lambda = 59$  cm, weicht aber ab von den sonst ermittelten Meßergebnissen.

5. An Hand der Absorptionsmessungen an Glycerin wird der Einfluß des Wassers diskutiert.

6. Die Ergebnisse an Zuckerlösungen lassen auch hier in Übereinstimmung mit anderen Messungen auf eine Verschiebung des Dispersionsgebietes nach längeren Wellen infolge der erhöhten Zähigkeit schließen.

7. Die Absorptionen von hochkonzentrierten wäßrigen HCl, NaCl- und BaCl<sub>2</sub>-Lösungen werden in Abhängigkeit von der Konzentration und von der Temperatur gemessen. Die Möglichkeit der Trennbarkeit des Dipolverlustes und des durch die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten entstehenden Verlustes wird diskutiert.

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1935—37 im Physikalischen Institut der Universität Jena auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Joos ausgeführt, welchem ich für sein förderndes Interesse vielmals danke. Ebenso gilt mein Dank Herrn Geheimrat Prof. Dr. M. Wien für gelegentliche wertvolle Winke, dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. Kulenkampff für die Überlassung der Institutsmittel und Herrn Prof. Dr. Hanle für gelegentliche Ratschläge beim Aufbau der Apparatur.

Jena, Phys. Inst., Juni 1937.

(Eingegangen 7. Juli 1937)

## ***Schwankungserscheinungen an flüssigen Kristallen*** **Von Hans Tropper<sup>1)</sup>**

(Aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Universität in Prag)

(Mit 15 Abbildungen)

1. Bringt man eine Schicht einer kristallinen Flüssigkeit, z. B. von Paraazoxyanisol, zwischen gekreuzte Nikolsche Prismen, so zeigt sie bekanntlich das Verhalten eines einachsigen Kristalls. Man kann also eine Stellung des Präparates finden, bei der das Gesichtsfeld dunkel erscheint. Bei mikroskopischer Beobachtung zeigt sich jedoch, daß das Gesichtsfeld nicht gleichmäßig dunkel ist, daß darin vielmehr zeitlich und örtlich unregelmäßige Helligkeitsschwankungen auftreten, die sich als Flimmern oder Funkeln bemerkbar machen. Unter der Wirkung eines Magnetfeldes, dessen Kraftlinien parallel zur Blickrichtung laufen, verringert sich das Funkeln mit wachsender Feldstärke immer mehr. Diese Erscheinung wurde zum ersten Male von Mauguin<sup>2)</sup> beobachtet und in der Folge wiederholt von verschiedenen Forschern beschrieben.

Die richtige Deutung der Erscheinung als thermische Schwankungserscheinung wurde wohl zuerst von Smoluchowski<sup>3)</sup> gegeben. Die Anisotropie der kristallinen Flüssigkeiten wird ja dadurch bewirkt, daß ihre Moleküle eine ausgezeichnete Achse (infolge langgestreckter Form) aufweisen, und daß diese Achsen innerhalb eines optisch einheitlichen Gebietes parallel gelagert sind. Infolge der Wärmebewegung finden nun aber unregelmäßige Schwankungen der Achsenrichtungen um die ausgezeichnete Vorzugsrichtung statt, so daß auch die optischen Eigenschaften der Substanz örtlich und zeitlich schwanken werden. Hierdurch wird das beschriebene Funkelphänomen hervorgerufen.

Daß diese Richtungsschwankungen eine zusätzliche Lichtzerstreuung (über die durch die Dichteschwankungen der Moleküle bewirkte) hervorrufen müssen, ist wohl zuerst von Born<sup>4)</sup> bemerkt worden. Um das Funkelphänomen zu erklären, müssen wir aber

1) Auszug aus der Prager Doktordissertation des Verfassers.

2) Ch. Mauguin, *Compt. rend.* **154**. S. 1359. 1912.

3) M. v. Smoluchowski, *Phys. Ztschr.* **13**. S. 7. 1912.

4) M. Born, *Verh. d. D. phys. Ges.* **19**. S. 243. 1917.

weiter annehmen, daß größere Gruppen von Molekülen gemeinsame Richtungsschwankungen ausführen. Denn nur dann läßt es sich verstehen, daß Helligkeitsschwankungen in mikroskopischen Dimensionen auftreten, und zwar so langsam, daß ein mit dem Auge beobachtbares Funkeln hervorgerufen wird. Damit werden wir, entgegen der Ansicht von Zocher<sup>1)</sup>, dazu geführt, die von Ornstein begründete<sup>2)</sup> sogenannte „Schwarmtheorie“ der flüssigen Kristalle zur Erklärung des Funkelphänomens heranzuziehen. Nach dieser Theorie sind bekanntlich die Moleküle zu „Schwärmen“ zusammengeschlossen, die sich bis zu einem gewissen Grade wie feste Kriställchen verhalten. Innerhalb eines Schwarmes sind die Moleküle, von vernachlässigbaren Schwankungen abgesehen, parallel gelagert, die Schwärme selbst führen jedoch als Ganzes eine Art Brownscher Rotationsbewegung um die ausgezeichnete Vorzugsrichtung aus, wodurch das Funkeln hervorgerufen wird.

Die Größe der räumlichen und zeitlichen Schwankungen und ihre Abhängigkeit von der Stärke des Magnetfeldes muß offenbar von der Größe der Molekülschwärme abhängen. Eine quantitative Untersuchung des Mauguinschen Phänomens bietet also die Möglichkeit, die Schwarmtheorie zu prüfen und die Größe der Schwärme abzuschätzen. Da eine solche Untersuchung bisher nicht vorliegt, habe ich mich, einer Anregung von Prof. R. Fürth folgend, dieser Aufgabe unterzogen, worüber im folgenden berichtet werden soll.

2. Eine Skizze der Gesamtanordnung zeigt die Abb. 1. Als Lichtquelle *A* wurde eine 500 Watt-Projektionslampe verwendet, die mit dem städtischen Wechselstrom von 120 Volt betrieben wurde. Sie besaß eine hinlängliche Konstanz der Helligkeit und die Lichtstärke reichte für die Kinematographie der Erscheinung gerade aus. Ihr Licht fiel durch einen großen Glaskondensator *B* von 17 cm Durchmesser und 15 cm Brennweite auf einen in einer Entfernung von 45 cm aufgestellten, aus einem Nicolschen Prisma bestehenden Polarisator *C*, der in einer Fassung mit Teilkreis drehbar angebracht war.

Aus *C* trat das Licht durch eine enge Bohrung *R*<sub>1</sub> von 5 cm Länge und 2 mm Durchmesser in den Magneten *D* ein, der auch die Kammer mit dem Präparat und die Heizvorrichtung zur Erwärmung desselben enthielt. Dadurch, daß der Polarisator in so großer Entfernung vom Kondensator aufgestellt war und das Licht zwischen Polarisator und Präparat noch den erwähnten engen Kanal

1) H. Zocher, Kolloidtschr. 75. S. 161. 1936.

2) U. a. L. S. Ornstein, Ztschr. f. Kristallogr. 79. S. 90. 1931.

passieren mußte, war gewährleistet, daß auf das Präparat nur nahezu paralleles, linear polarisiertes Licht gelangte, ohne daß weitere Linsensysteme eingeschaltet werden mußten, die die Lichtintensität allzustark herabgedrückt hätten.

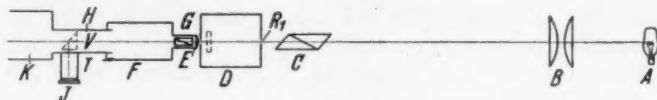


Abb. 1

Durch das Präparat gelangte das Licht in das Objektiv *E* eines horizontal gestellten Zeissmikroskopes *F*, auf dessen Tisch ein Magnet montiert war. Knapp hinter dem Objektiv (Zeiss *aa*, freier Objektabsstand 14 mm) befand sich als Analysator ein Glanches Prisma *G*. Durch ein Zwischenstück *H*, das mit dem seitlichen Okularansatz *I* versehen war, stand das Okularende des Mikroskoptubus mit dem kinematographischen Aufnahmeapparat *K* in Verbindung.

Alle erwähnten Einzelteile waren auf Zeissreitern montiert, die auf einer 1,5 m langen Zeisschiene saßen, so daß sie gegeneinander genau zentriert werden konnten.

Die Konstruktion des Magneten geht aus der Abb. 2 hervor. Er bestand aus dem Magnetjoch  $L$ , einem zylindrischen Eisenkern von 25 mm Durchmesser und 65 mm Länge, auf dem die Magnetisierungsspule  $M$  aufgesteckt war; sie besaß 2000 Windungen von 1 mm starkem, emailliertem Kupferdraht, die in der Abbildung nicht

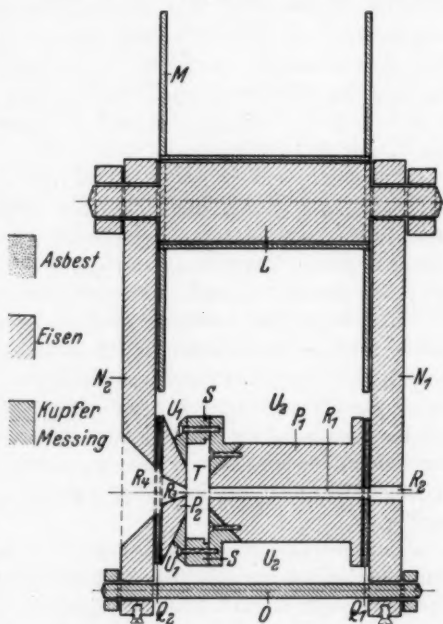


Abb. 2

gezeichnet sind. Die beiden Magnetschenkel  $N_1$  und  $N_2$  hatten die Dimensionen  $45 \times 110 \times 140$  mm und wurden unten durch die Messingstange  $O$  zusammengehalten.

Die beiden Polschuhe  $P_1$  und  $P_2$  waren gleichzeitig als elektrischer Ofen zur Konstanthaltung der Temperatur des Präparates ausgebildet und waren daher von den Magnetschenkeln durch dünne Asbestplatten  $Q_1$  und  $Q_2$  thermisch isoliert. Sie waren zum Zwecke der Konzentrierung der Kraftlinien nach innen zu konisch abgedreht; der Abstand zwischen den planen Endflächen betrug 7 mm. Der größere Polschuh  $P_1$  von 3 cm Durchmesser hatte die bereits oben erwähnte zentrale Bohrung  $R_1$ , an die sich eine entsprechende Bohrung  $R_2$  des Magnetschenkels  $N_1$  anschloß, die zur Beleuchtung des Präparates dienten. Der kleinere Polschuh  $P_2$  hatte eine konische Bohrung  $R_3$  mit 7 mm äußerem und 2,5 mm innerem Durchmesser, an die sich eine weitere konische Bohrung  $R_4$  des Magnetschenkels  $N_2$  anschloß, die so bemessen war, daß sie in die Fassung des Mikroskopobjektives eingeführt werden konnte. Beim Scharfeinstellen auf das Präparat berührte die Frontlinse des Objektivs den Polschuh gerade noch nicht.

Zwischen den Polschuhen saß das aus Messing hergestellte Zwischenstück  $S$ , das die Polschuhe magnetisch voneinander isolierte, aber einen guten Wärmekontakt zwischen ihnen schuf und gleichzeitig die Begrenzung des Spaltes bildete, in den der noch zu beschreibende Kammerhalter  $W$  eingeschoben werden konnte. Auf die Polschuhe bzw. das Zwischenstück war die aus Widerstandsdraht hergestellte Heizwicklung bifilar aufgebracht, die in der Abb. 2 nicht gezeichnet ist, doch sieht man dort die beiden Nuten  $U_1$  und  $U_2$ , die zu ihrer Unterbringung dienten. Über der Heizwicklung waren noch einige Lagen Asbestwolle als Wärmeisolation angebracht. Der Heizstrom (meist etwa 1 Amp.) konnte durch einen Schiebewiderstand reguliert und an einem Amperemeter gemessen werden.

Das Zwischenstück  $H$  bestand aus einem innen geschwärzten Messingrohr von 28 mm lichter Weite (Abb. 3), das auf der einen Seite ein Stück in den Mikroskoptubus eingeschoben werden konnte und am anderen Ende an der Objektivfassung des kinematographischen Apparates angeschraubt war, dessen Objektiv vorher entfernt worden war. Es trug, wie bereits erwähnt wurde, das seitliche Ansatzrohr  $I$ , in das am Ende das Mikroskopokular  $J$  (Zeiss K 18) eingeschoben wurde. Durch eine seitliche Schraube konnte das Okular in beliebiger Stellung fixiert werden. An die Kreuzungsstelle der beiden Rohre  $H$  und  $I$  konnte das Totalreflexions-



prisma  $V$  gebracht werden, so daß das aus dem Mikroskoptubus austretende Licht in das Beobachtungsookular geworfen wurde. Sollte eine Aufnahme gemacht werden, dann wurde durch eine von außen zu betätigende Führung das Prisma in der aus der Abb. 3 ersichtlichen Stellung gebracht, so daß das Licht nunmehr in die Filmkamera eintreten konnte.

Der kinematographische Aufnahmeapparat war eine Amateurkinokamera von Kodak für 16 mm breiten Schmalfilm mit Uhrwerk, das 17 Aufnahmen pro Sekunde lieferte. Die Bildgröße betrug  $7 \times 10$  mm, die

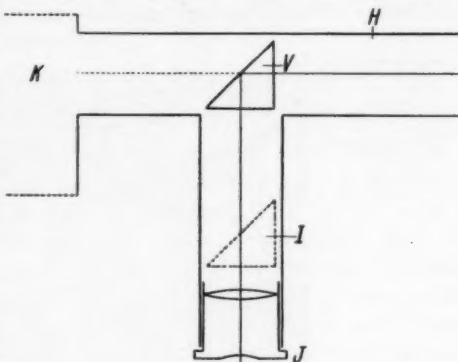


Abb. 3

Expositionsdauer  $\frac{1}{30}$  Sek. Das Objektiv dieses Apparates war, wie bereits erwähnt wurde, entfernt worden. Die Abbildung des Präparates auf den Film erfolgte also durch das Mikroskopobjektiv allein. Um die Scharfeinstellung des Bildes auf dem Film mit dem Okular kontrollieren zu können, wurde an Stelle des Präparates ein Objektmikrometer mit einer Rasterteilung gebracht und dieses bei verschiedenen markierten Stellungen des Okulars photographiert. Die entwickelten Filmbildchen wurden bei 10facher Vergrößerung verglichen und das schärfste wurde ausgesucht. Die diesem entsprechende Okularstellung wurde dann für die weiteren Aufnahmen verwendet. Gleichzeitig konnte so die Vergrößerung der Filmaufnahme gegenüber dem Präparat gemessen werden. Sie betrug 7,4fach linear.

Zur Aufnahme des Präparates wurden, um jede chemische Zersetzung zu vermeiden, nur Kammern verwendet, die vollständig aus Glas zusammengeschmolzen waren. Sie wurden nach den Angaben von Kast und Ornstein<sup>1)</sup> aus möglichst fehlerfreien Objektträgern hergestellt. Sie hatten eine Größe von  $1,7 \times 2$  cm und eine Tiefe von meist 0,5 mm. Sie wurden nach der Füllung in den aus Kupfer hergestellten Kammerhalter  $W$  (Abb. 4) eingesetzt und hierauf wurde der kupferne Deckel  $X$  aufgeschraubt, so daß das Präparat allseits

1) W. Kast u. L. S. Ornstein, Ztschr. f. Phys. 87. S. 763. 1934.

von Kupfer umgeben war, ohne jedoch mit ihm in Berührung zu kommen. Boden- und Deckelplatte trugen 2 mm breite Bohrungen Y, die, wenn der Kammerhalter in den Spalt T des Magneten eingeschoben war, mit den Bohrungen  $R_1$  und  $R_2$  desselben zur Deckung kamen. Durch diese Montage war gewährleistet, daß die

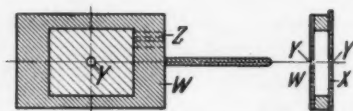


Abb. 4

Temperatur innerhalb des Präparates überall gleich war. Sie konnte, wie schon erwähnt wurde, durch Regulieren des Heizstromes des elektrischen Ofens auf jeden gewünschten Betrag einreguliert werden.

Die Messung der Temperatur erfolgte mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement (Drahtstärke 0,3 mm), dessen eine Schweißstelle sich im Innern des kupfernen Kammerhalters W befand; die Drähte waren von dort durch zwei Porzellanröhrchen Z ausgeführt. Die andere Schweißstelle wurde in siedendem Wasser auf konstanter Temperatur gehalten. Der Thermostrom wurde mit einem Drehspulengalvanometer von Hartmann & Braun gemessen, dessen Ausschläge objektiv auf einer Skala an der Wand abgelesen werden konnten. Durch eine Potentiometerschaltung wurde die Empfindlichkeit so eingestellt, daß die Skala gerade den benötigten Temperaturbereich von 155—195° C ausfüllte.

Die Messung der Feldstärke des magnetischen Feldes an der Stelle des Präparates erfolgte auf ballistischem Wege mittels einer Meßspule von 4 mm Durchmesser, die mit 150 Windungen 0,1 mm starken Eamldrahtes bewickelt war. Durch die Verwendung einer so kleinen Spule war gewährleistet, daß in ihrem Bereiche das auszumessende Magnetfeld als homogen angesehen werden konnte. Die Meßspule selbst war vorher in der üblichen Weise in dem homogenen Magnetfeld einer einlagigen Normalspule geeicht worden. Es konnte so die gesuchte Feldstärke in Abhängigkeit vom Magnetisierungsstrom des Magneten, der mit einem Amperemeter gemessen wurde, einmal bestimmt werden. Bis zu 1 Amp. Magnetisierungsstrom entsprechend 1600 Gauss war die Magnetisierungskurve fast linear; maximal ließen sich bei 6 Amp. rund 2800 Gauss erreichen.

3. Die ersten Versuche wurden mit p-Azoxyanisol unternommen. Im Verlaufe der Untersuchung zeigte es sich jedoch, daß diese Substanz nicht geeignet war, da es sich als unmöglich erwies, die Schwankungserscheinungen auf einem größeren Gebiet als 0,01 mm<sup>2</sup> gleichmäßig zu erhalten. Es wurde daher für die im folgenden zu be-

schreibenden Messungen p-Acetoxybenzalazin verwendet<sup>1)</sup>. An dieser Substanz konnte eine gleichmäßige Schwankungserscheinung in Bezirken bis zu 2 mm Durchmesser erzielt werden, wenn die Küvette vor der Füllung in kochender Schwefelsäure und hierauf in destilliertem Wasser sorgfältig ausgewaschen worden war.

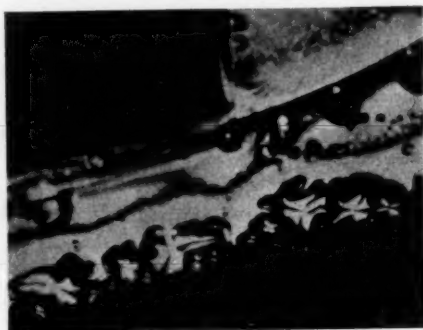


Abb. 5

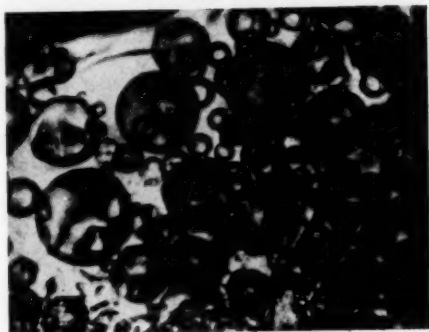


Abb. 6

Der Übergang von der isotropen zur anisotropen Phase erfolgt beim p-Acetoxybenzalazin bei 188° C. Beobachtet man diesen Übergang im Mikroskop bei gekreuzter Stellung von Polarisator und Analysator, so bemerkt man zuerst an der Glaswand, vom Rande

1) Für die Herstellung des Präparates bin ich Herrn Prof. Wenzel von der Deutschen Technischen Hochschule in Prag zu bestem Dank verpflichtet.

her kommend, ein Gebiet vollständiger Aufhellung, von einigen farbigen und dunklen Streifen durchzogen. Der Rand gegen die isotrope Flüssigkeit ist ausgefranst und schiebt sich immer weiter

Linie, längs welcher photometriert wurde

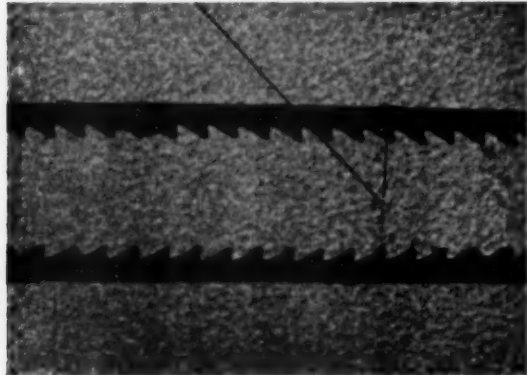


Abb. 7

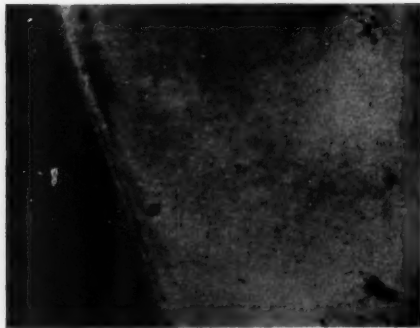


Abb. 8

gegen diese vor. (Abb. 5.) Man bemerkt schon hier stellenweise ein Flimmern. Bald hierauf erscheinen kleine gelbe Kugeln, die rasch an Zahl und Größe zunehmen. (Abb. 6.) Diese Kugeln zerplatzen, wenn sie eine bestimmte Größe erreicht haben, und nun zeigt sich bereits ein homogenes Gesichtsfeld von gelblicher Farbe, das anfangs noch von vielen dunkleren Linien durchzogen ist, die jedoch bald vollständig verschwinden. Überall sieht man jetzt ein Flimmern zwischen dunkel und hellgelb. (Abb. 7.) Beim Einschalten eines

Magnetfeldes tritt, schon bei einigen Hundert Gauss bemerkbar, eine Aufhellung ein und das Funkeln wird wesentlich undeutlicher.

Oft gleichzeitig mit dem Erscheinen der eben beschriebenen „Gebiete erster Art“, immer aber nach einiger Zeit (maximal etwa 15 Min.), treten „Gebiete zweiter Art“ auf (Abb. 8, rechts), die auch ein Flimmern zeigen, das aber bei bestimmter Stellung des Polarisators nur an bestimmten Stellen zu sehen ist. Durch Drehen des Polarisators kann das Flimmern jedoch an jeder Stelle dieser Gebiete sichtbar gemacht werden. Meist treten außer ungefärbten Gebieten auch solche mit verschiedenen Farben auf, die beim Einschalten des Magnetfeldes sehr schnell wechseln und rasch einer allgemeinen Dunkelheit weichen, die nur ein undeutliches, helleres Flimmern zeigt. Nach dem Abschalten des Magnetfeldes dauert es einige Zeit (etwa  $\frac{1}{2}$ —1 Sek.), bis sich das frühere Bild wieder einstellt. Beide Arten von Gebieten sind immer durch scharfe, dunkle Linien voneinander getrennt. Stets wächst mit der Zeit die Größe der Gebiete zweiter Art auf Kosten der Gebiete erster Art, was durch Einschalten des Magnetfeldes nach Maßgabe seiner Stärke mehr oder weniger beschleunigt werden kann.

Die beschriebenen Erscheinungen lassen sich unschwer deuten. Die Homogenität der Gebiete erster Art kann wohl kaum auf einer einheitlichen Orientierung der Schwarmachsen in ihnen beruhen, da sich erfahrungsgemäß die Lineardimensionen von Gebieten gleicher Schwarmorientierung auf höchstens einige Hundertstel Millimeter belaufen. Auch lassen die Röntgenaufnahmen von Kast<sup>1)</sup> an so dicken Schichten keine Andeutung einer einheitlichen Faserstruktur erkennen. Da ferner durch die Behandlung mit heißer Schwefelsäure die Orientierungswirkung der Glaswände auf die kristalline Flüssigkeit vernichtet wird<sup>2)</sup>, müssen wir wohl annehmen, daß in den Gebieten erster Art ein weitgehender Zerfall der Flüssigkeit in Schwärme von unregelmäßiger Orientierung vorliegt. Auf das Fehlen einer einheitlichen Orientierung deutet auch das starke Auftreten des Funkelphänomens hin. Die Verminderung desselben mit wachsender Feldstärke erklärt sich durch die wachsende Orientierung der Schwärme unter der Wirkung dieses Feldes. Da hierdurch auch gleichzeitig, wie von Ornstein und Mitarbeitern festgestellt wurde<sup>3)</sup>, eine Verminderung der Lichtzerstreuung in der Substanz bewirkt wird, muß

1) W. Kast, *Ztschr. f. Phys.* **71**. S. 39. 1931; **76**. S. 19. 1932.

2) Ch. Mauguin, *Phys.. Ztschr.* **12**. S. 1011. 1911; A. van Wyk, *Ann. d. Phys.* [5] **3**. S. 879. 1929.

3) W. de Braaf u. L. S. Ornstein, *Kolloid-Beihefte* **44**. S. 427. 1936; R. Riwlin, *Diss. Utrecht* 1923; *Arch. néerl. Sci. exact. natur.* **7**. S. 95. 1924.

das durchgelassene Licht an Intensität zunehmen, also, wie beobachtet wurde, das Gesichtsfeld heller werden.

Die Entstehung der Gebiete zweiter Art dürfte auf den Zusammenschluß der Schwärme zu größeren Gebieten annähernd einheitlicher Orientierung mit Lineardimensionen von einigen Hundertstel Millimeter zurückzuführen sein, der erst allmählich vor sich geht. Da diese Gebiete willkürliche Orientierungen gegen die optischen Achsen von Polisorator und Analysator aufweisen, erscheinen sie in verschiedener Helligkeit und Farbe. Durch die einheitliche Orientierung innerhalb eines Gebietes zweiter Art ist auch die verringerte Intensität des Funkelphänomens zu erklären. Daß dieses Funkeln schließlich nur bei bestimmter Polisoratorstellung zu bemerken ist, beruht darauf, daß das Funkeln nur dann deutlich in Erscheinung treten kann, wenn der Untergrund dunkel ist. Die oben beschriebenen Erscheinungen im Magnetfeld erklären sich schließlich dadurch, daß sich die Gebiete zweiter Art im Felde mehr oder weniger in der Kraftlinienrichtung orientieren, was, wegen der Größe dieser Gebiete, eine gewisse Zeit erfordert. Nach dem Abschalten der Felder stellen sich die verschiedenen Orientierungen allmählich wieder her. Dies läßt darauf schließen, daß diese Gebiete bis an die Kammerwände reichen und daß sie dort eine feste durch Wandkräfte bewirkte Orientierung haben.

4. Wir gehen nun an die Beschreibung der eigentlichen Messungen. Wie unter 1. bereits erwähnt wurde, bestand die Aufgabe darin, die räumlichen und zeitlichen Schwankungen in der kristallinen Flüssigkeit zu ermitteln. Zu diesem Zwecke hatte man zunächst an einem einzelnen Filmbildchen die räumliche Schwärzungsverteilung zu messen und dann an einer längeren Serie solcher Bildchen die der gleichen Stelle des Präparates entsprechende Verteilung der Schwärzungen über die einzelnen Bildchen. Im Hinblick auf die oben angestellten Erwägungen wurde die Untersuchung auf die „Gebiete erster Art“ beschränkt.

Zu den Aufnahmen wurde Negativfilm von Kodak verwendet, der eine Empfindlichkeit von  $\frac{9}{10}$  Din. hat. Dieser besitzt zwar ein so feines Korn, daß es an und für sich ohne weiteres möglich gewesen wäre, die Helligkeitsverteilung auf einem Bildchen mit einem Mikrophotometer auszumessen, ohne daß das Korn die durch die Funkelerscheinung bewirkte Schwärzungsschwankung gestört hätte. Doch hätte man dann im Photometer ein sehr schmales Lichtbündel zum Photometrieren verwenden müssen, damit der Lichtpunkt auf dem Film klein gegen die Dimensionen gewesen wäre, in denen sich die Schwärzung merklich änderte. Dadurch wären



aber die Galvanometeraussschläge des Photometers viel zu klein geworden.

Es wurde daher ein anderer Weg eingeschlagen. Die zu photometrierenden Negative wurden erst auf eine  $9 \times 12$  cm Photoplatte vergrößert kopiert. Zu diesem Zwecke eignete sich die Diapositivplatte der Firma Perutz vorzüglich. Ihr Korn war genügend klein, ihre Empfindlichkeit erforderte eine mäßige Belichtungszeit (15 Sek.) und ihre Schwärzung war bis nahe an den Rand gleichmäßig. Selbstverständlich wurde nur der Mittelteil jeder Platte ausgenützt. Die Vergrößerung betrug 3,25 fach linear.

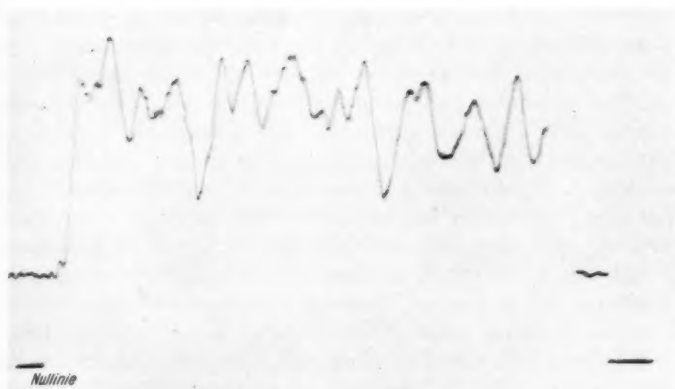


Abb. 9. Beispiel einer Photometerkurve

Zur Ermittlung der räumlichen Schwankung wurde nun die beschriebene Diapositivkopie längs einer Reihe von Geraden mit einem Blühschen Mikrophotometer<sup>1)</sup> durchphotometriert. Die Abb. 9 zeigt ein Beispiel einer solchen Photometerkurve. Rechts und links unten sieht man zwei Stücke der „Nullinie“, die dem Ausschlag Null des Galvanometers entspricht. Die Höhe  $h$  eines Punktes der Photometerkurve über der Nullinie ist ein Maß für die Durchlässigkeit der betreffenden Stelle des Diapositivs, also auch für die Durchlässigkeit der entsprechenden Stelle des Präparates.

Zur Ermittlung der zeitlichen Schwankung war es erforderlich, an einer größeren Zahl von aufeinanderfolgenden Aufnahmen — meist wurden etwa 40—50 verwendet — jedesmal die Umgebung einer und derselben Stelle durchzuphotometrieren und die ent-

1) O. Blüh, Ztschr. f. Phys. 88. S. 6. 1934.

sprechenden Schwärzungen zu vergleichen. Da es bei der gewählten Versuchsanordnung nicht möglich war, eine Skala oder ein Raster mit auf den Film zu photographieren, um die gleiche Stelle des Präparates auf den aufeinanderfolgenden Filmbildchen wiederzuerkennen, wurde so vorgegangen, daß in der Filmkamera knapp vor dem Film zwei Stückchen einer möglichst dünnen Laubsäge befestigt wurden, die mit Tusche geschwärzt waren und ihre Zähne gegeneinander kehrten. Ihr Schattenbild war dann auf jeder Aufnahme sichtbar (Abb. 7).

Von jeder der 40 Aufnahmen wurde nun ein kleiner Ausschnitt so auf eine Diapositivplatte vergrößert, daß jeder auf den zwei Längsseiten die gleichen Sägezähne zeigte. Es war so gut möglich, alle Aufnahmen auf den Mittelteil einer einzigen Platte zu bringen. Unter Benutzung der erwähnten Schattenbilder der Sägezähne als Bezugssystem wurden nun auf jedem Bildchen unter dem Mikroskop mit Hilfe einer Nähnadelspitze zwei feine Löcher als Markierungspunkte angebracht, die stets die gleichen Stellen des Präparates bezeichneten. Beim Photometrieren wurde jedes Bildchen im Plattenhalter des Photometers so eingestellt, daß zu Beginn der Photometrierung der eine und am Ende der andere Markierungspunkt sich mit dem Lichtfleck deckte, was mit Hilfe der Beobachtungslupe des verwendeten Mollschen Thermoelements leicht feststellbar war. Es wurde demnach jedes Bildchen längs einer geraden Strecke durchphotometriert, die stets einer und derselben Strecke im Präparat entsprach. Durch Vergleich der entsprechenden Photometerkurven war es so offenbar möglich, die zeitliche Schwankung der Lichtdurchlässigkeit an einer ganzen Reihe von Stellen des Präparates zu bestimmen.

5. Die Photometerkurven von der Art der Abb. 9 wurden zunächst dazu verwendet, um die Verteilung der Häufigkeit der verschiedenen Lichtdurchlässigkeiten des Präparates zu ermitteln, und zwar bei verschiedenen Temperaturen  $T$  und verschiedenen Feldstärken  $H$  des magnetischen Feldes. Zu diesem Zwecke wurde die gesamte Abszissenlänge  $L$  derjenigen Teile der Photometerkurve abgemessen, die Ordinatenwerten zwischen  $h$  und  $h + \Delta h$  entspricht.  $L$  ist offenbar der Häufigkeit  $W(h)$  proportional, mit der eine in dem Intervall zwischen  $h$  und  $h + \Delta h$  enthaltene Durchlässigkeit vorkommt. Für jedes  $T$  und  $H$  wurden selbstverständlich die  $W(h)$  aus den Werten aus einer größeren Zahl von Photometerkurven gemittelt.

Ein Beispiel für eine so erhaltene Häufigkeitsverteilung zeigt die Abb. 10. Hierin ist als Nullpunkt für die Zählung von  $h$  der-

jenige Wert von  $h$  gewählt, für den  $W(h)$  sein Maximum hat, und für  $\Delta h = 1$  mm.  $W(h)$  ist in willkürlichen Einheiten aufgetragen. Wie man sieht, ist die Häufigkeitsverteilung um  $h = 0$  symmetrisch. Es

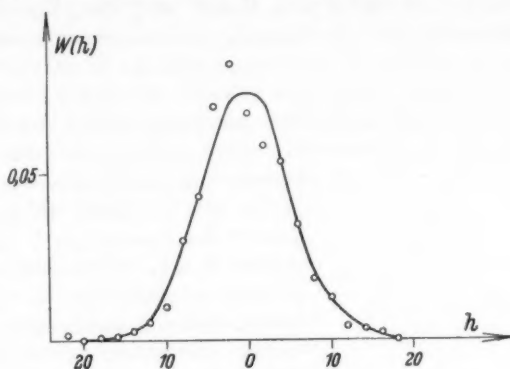


Abb. 10

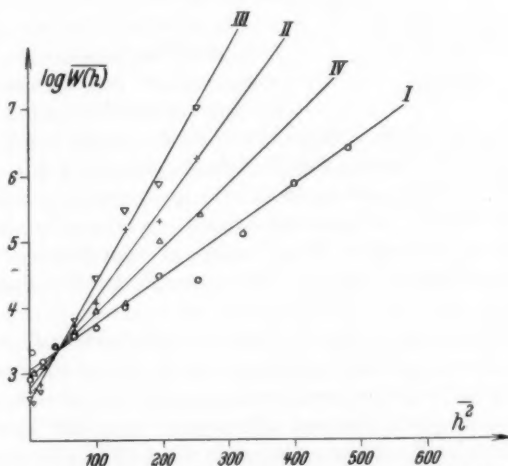


Abb. 11. I:  $T = 178^\circ$ ,  $H = 0$ ; II:  $T = 178^\circ$ ,  $H = 960$ ; III:  $T = 178^\circ$ ,  $H = 1600$ ; IV:  $T = 164^\circ$ ,  $H = 0$

liegt daher nahe, zu versuchen, sie durch eine Gaußssche Funktion von der Gestalt

$$(1) \quad W(h) = C \cdot e^{-\alpha^2 h^2}$$

darzustellen, worin die Größe  $\alpha$  ein Maß für die Streuung von  $h$  darstellt (indem es ihr verkehrt proportional ist). Je größer also  $\alpha$

ist, desto kleiner ist die räumliche Schwankung der Lichtdurchlässigkeit unseres Präparates.

Die Abb. 11 zeigt  $\log W(h)$  als Funktion von  $h^2$  und zwar für  $T = 178^\circ$  und  $T = 164^\circ \text{C}$  bei  $H = 0$  und für  $T = 178^\circ$  bei  $H = 960$  Gauss und  $H = 1605$  Gauss. Hierbei wurden immer zu entgegengesetzt gleichen Werten von  $h$  gehörige  $W$  zu einem Mittel vereinigt. Wie man sieht, lassen sich die Beobachtungspunkte zwanglos durch Gerade ausgleichen, was bedeutet, daß das Gesetz (1) für die Streuung der Lichtdurchlässigkeit zutrifft. Aus den Kurven

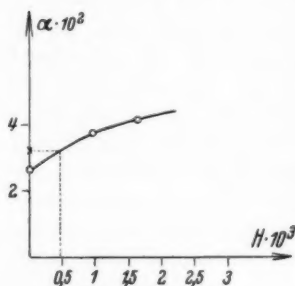


Abb. 12

lassen sich ferner die zugehörigen Werte von  $\alpha$  direkt ablesen. Sie nehmen bei konstantem  $T$  mit wachsendem  $H$  zu, wie aus der Abb. 12 genauer zu entnehmen ist. Das bedeutet, daß mit wachsender magnetischer Feldstärke die räumliche Helligkeitsschwankung im Gesichtsfeld monoton abnimmt. Dies steht in Übereinstimmung mit der unter 3. mitgeteilten qualitativen Beobachtung, wonach das Funkelphänomen mit wachsender Feldstärke abnimmt.

Die Abb. 11 zeigt ferner, daß bei  $H = 0$   $\alpha$  mit wachsendem  $T$  abnimmt, oder mit anderen Worten, daß das Funkelphänomen mit steigender Temperatur zunimmt, wie es auch sein muß, wenn es sich wirklich um eine thermische Schwankung handelt. Wie aus der Abb. 12 zu entnehmen ist, entspricht der Temperaturverminderung um  $14^\circ \text{C}$  die gleiche Zunahme von  $\alpha$ , wie einer Feldstärkenzunahme um 500 Gauss.

Es wurden auch einige Aufnahmen bei gleichem  $H$  und  $T$  gemacht, bei denen auf verschiedene Schichten innerhalb der Kammer scharf eingestellt worden war, um zu untersuchen, ob die räumliche Schwankung in verschiedenen Abständen von der Kammerwand gleich groß sei. Es ergab sich, daß die Größe  $\alpha$  innerhalb der Fehlergrenzen für die entsprechenden Verteilungsfunktionen gleich groß war. Dieser Befund kann als Beweis dafür aufgefaßt werden, daß bei den untersuchten Gebieten erster Art, wie oben vermutet wurde, keine orientierende Wirkung der Kammerwand auf die Schwarmachsen auftritt.

Eine andere, für die Beurteilung der räumlichen Helligkeitsschwankung des Gesichtsfeldes wichtige Beziehung gewinnt man in der folgenden Weise. Man sucht auf der Photometerkurve (Abb. 9) eine

Stelle  $x_0$  auf, der eine bestimmte Durchlässigkeit  $h_0$  zukommt. Man kann dann aus der Kurve unmittelbar die Werte von  $h$  in verschiedenen Abständen  $\Delta x$  von  $x_0$  ablesen. Man wiederholt nun diesen Vorgang für alle Stellen  $x_0$  aller auf das gleiche  $T$  und  $H$  bezüglichen Photometerkurven, denen das gleiche  $h_0$  zukommt, und bildet über alle zum gleichen  $\Delta x$  gehörigen  $h$  das Mittel  $\bar{h}$ . Die so gewonnene Funktion  $\bar{h}$  von  $\Delta x$  gibt ein Bild von der Helligkeitsverteilung, die im Mittel um eine Stelle mit der Durchlässigkeit  $h_0$  herrscht.

Die Abb. 13 für  $H = 0$  und  $T = 164^\circ \text{C}$  zeigt das Resultat einer solchen Auswertung. Als  $h_0$  wurde dabei die größte auf der Aufnahme vorkommende Schwärzung gewählt. Als  $H = 0$  wurde wieder die häufigste Schwärzung verwendet, die wegen der Gültigkeit der Gauss'schen Verteilung gleichzeitig die mittlere ist. Die

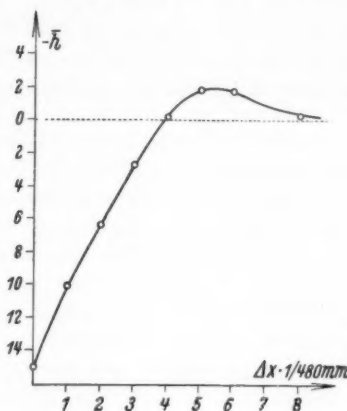


Abb. 13

entsprechenden Kurven für  $T = 178^\circ$  und im magnetischen Feld sind innerhalb der Fehlergrenzen mit der von Abb. 13 identisch; von ihrer Wiedergabe kann daher abgesehen werden. Wie man sieht, herrscht in einem Abstände von rund  $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$  um die herausgehobene Stelle extremer Schwärzung bereits die mittlere Durchlässigkeit  $h = 0$ . Dazwischen aber gibt es ein Gebiet größerer Durchlässigkeit, das etwa bei  $\Delta x = 0,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$  beginnt; die maximale Durchlässigkeit besteht bei  $\Delta x = 10^{-3} \text{ cm}$ . Die Sache sieht also so aus, als ob im Gesichtsfeld eine „körnige“ Helligkeitsverteilung herrschen würde, mit dunklen Körnern von rund  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$  Durchmesser, die nicht unmittelbar aneinander grenzen, so daß um jedes dunkle Korn eine Zone besonders großer Durchlässigkeit ausgebildet sein müßte.

Zur Beurteilung der Geschwindigkeit der zeitlichen Schwankung der Helligkeit an einer und derselben Stelle des Gesichtsfeldes wurde analog vorgegangen. Auf den entsprechenden Photometerkurven, über deren Gewinnung unter 4. berichtet wurde, wurden wieder alle Stellen  $x_0$  herausgegriffen, in denen eine Durchlässigkeit  $h_0$  herrscht. Nun wurden auf den Photometerkurven der zeitlich folgenden Aufnahmen die Durchlässigkeit  $h$  abgelesen, die am

gleichen Orte  $x_0$  um eine Zeit  $\Delta t$  später geherrscht hatten. Alle zum gleichen  $\Delta t$  gehörigen  $h$  wurden zu einem Wert  $\bar{h}$  gemittelt. Man erhält so  $\bar{h}$  als Funktion von  $\Delta t$  und diese Funktion zeigt uns, wie sich die Helligkeit an einer und derselben Stelle des Präparates im Mittel zeitlich ändert.

Die Abb. 14 und 15 zeigen das Resultat dieser Auswertung für  $T = 178^\circ$  bei  $H = 0$  und  $H = 1605$  Gauss, wobei für  $h_0$  wieder wie oben die größte auf der Aufnahme vorkommende Schwärzung

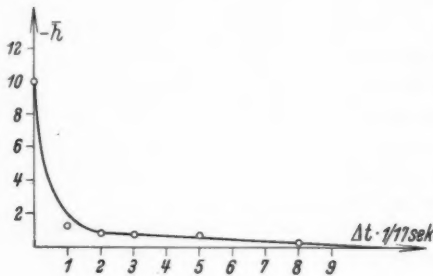


Abb. 14

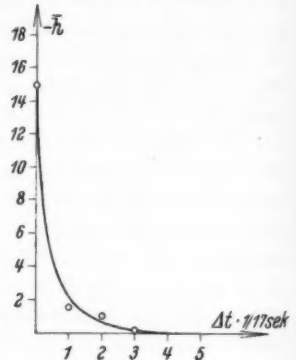


Abb. 15

genommen wurde, und  $\bar{h} = 0$  wieder die mittlere Schwärzung bedeutet,  $\Delta t$  in Einheiten  $1/17$  Sek. Wie man sieht, stellt sich ohne Feld die mittlere Durchlässigkeit im Mittel nach rund  $1/2$  Sek. und im Felde bereits nach rund 0,3 Sek. ein. Diese verhältnismäßig langen „Abklingungszeiten“ sind nur dann zu verstehen, wenn das Funkelphänomen durch die thermische Rotationsbewegung von Schwärmen hervorgerufen wird, die groß gegen die Moleküldimensionen sind, also entsprechend langsam erfolgen. Die Verkleinerung der Abklingungszeit durch das magnetische Feld beruht offenbar darauf, daß dieses wie schon öfters erwähnt wurde, auf die Schwärme eine orientierende Wirkung ausübt, so daß die Rotationsschwingungen derselben rascher werden müssen. Damit ist auch eine weitere Ursache dafür aufgedeckt, warum das Funkeln im magnetischen Feld mit wachsender Feldstärke an Deutlichkeit abnimmt: Je kürzer die Abklingungszeiten sind, desto schwerer vermag das Auge den Änderungen der Lichtintensität zu folgen, desto undeutlicher also wird das Funkeln. Wäre die Abklingungszeit wesentlich unter  $1/20$  Sek., dann würde man mit dem bloßen Auge überhaupt kein Funkeln wahrnehmen.

In der folgenden Arbeit von R. Fürth und K. Sitte wird der Versuch gemacht, auf Grund einfacher und plausibler Annahmen



aus den hier mitgeteilten Daten über das Funkelphänomen die Größe der Molekülschwärme zu berechnen, wobei sich eine befriedigende Übereinstimmung mit den Abschätzungen ergibt, die andere Autoren auf Grund von Beobachtungen ganz anderer Art angestellt haben.

#### Zusammenfassung

Das Mauguinsche Funkelphänomen wird an der antisotropen Phase von p-Acetoxybenzalazin quantitativ untersucht, indem von einer dünnen Schicht der Substanz im parallelen Licht zwischen gekreuzten Nikolschen Prismen mikrokineematographische Aufnahmen gemacht wurden, und zwar bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Stärken eines magnetischen Feldes, dessen Kraftlinien parallel zur Beobachtungsrichtung liefen. Die Mikrophotogramme der Aufnahmen wurden statistisch nach verschiedenen Gesichtspunkten bearbeitet. Es konnte so die Verteilungsfunktion der Durchlässigkeiten, die an verschiedenen Stellen des Gesichtsfeldes zur gleichen Zeit herrschen, und die Streuung in Abhängigkeit von Temperatur und Feldstärke ermittelt werden. Weiter wurde untersucht, in welchen Dimensionen sich die räumlichen Durchlässigkeitschwankungen abspielen und in welchen Zeitintervallen die zeitlichen Durchlässigkeitsschwankungen an einer und derselben Stelle des Gesichtsfeldes. Alle beobachteten Erscheinungen lassen sich zwanglos auf Grund der „Schwarmtheorie“ der flüssigen Kristalle erklären. Demnach erscheint das Funkelphänomen als Auswirkung der thermischen Rotationsschwankungen der Molekülschwärme.

Prag, Juni 1937.

(Eingegangen 12. Juli 1937)

## **Zur Begründung der Schwarmtheorie der flüssigen Kristalle**

**Von Reinhold Fürth und Kurt Sitte**

(Aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Universität in Prag)

1. Von verschiedenen Forschern sind in den letzten Jahren Theorien über das Wesen der flüssigen Kristalle entwickelt worden, von denen die wichtigsten die von Ornstein<sup>1)</sup> begründete „Schwarmtheorie“ und die „Kontinuumtheorie“ sind, die vornehmlich von Friedel und Zocher<sup>2)</sup> vertreten wird. Die Anhänger dieser beiden Theorien führen einen heftigen Kampf miteinander, der nach unserer Überzeugung gegenstandslos ist, da, wie wir glauben, beide Theorien im wesentlichen das gleiche beinhalten und nur in verschiedener Form ausdrücken. Im folgenden soll der Versuch gemacht werden, aufzuzeigen, daß es sich wirklich nur um scheinbare Gegensätze handelt, und daß die Kontinuumtheorie durchaus in der Schwarmtheorie aufgeht. Es soll ferner auf Grund neuerer experimenteller Ergebnisse eine neue Abschätzung der Dimensionen der „Schwärme“ in diesen Flüssigkeiten versucht werden.

Von niemandem dürfte angezweifelt werden, daß die Substanzen, die im flüssig-kristallinen Zustand auftreten können, sich durch eine besondere Bauart der Moleküle auszeichnen, die darin besteht, daß in ihnen eine bestimmte Vorzugsrichtung vorhanden ist, die wir als ihre „Achse“ bezeichnen wollen. Der sogenannte „nematische“ Zustand dieser Stoffe ist dann dadurch gekennzeichnet, daß die Achsen benachbarter Moleküle annähernd parallel gelagert sind. Demnach kann ein Gebiet, das noch viele Moleküle enthält, aber klein gegenüber den makroskopischen Dimensionen ist, durch einen Richtungsvektor gekennzeichnet werden, der die mittlere Achsenrichtung der Moleküle angibt. Die Kontinuumtheorie nimmt nun an, daß dieser Richtungsvektor im flüssig-kristallinen Zustand *stets* eine *stetige* Funktion der Koordinaten ist und Unstetigkeiten nur längs gewisser „Fäden“ in der Substanz auftreten können. Hingegen setzt die

1) Z. B. L. S. Ornstein, Ztschr. f. Krist. **79**. S. 90. 1931; Koll.-Ztschr. **69**. S. 137. 1934.

2) Z. B. H. Zocher u. V. Birnstein, Ztschr. f. phys. Chem. (A) **141**. S. 413. 1929; H. Zocher, Trans. Far. Soc. **29**. S. 945. 1933.

Schwarmtheorie voraus, daß zwar innerhalb von Gebieten bestimmter Größe, die als „Schwärme“ bezeichnet werden, die oben erwähnte Parallellagerung der Molekülachsen besteht, so daß einem solchen Schwarm ebenfalls ein Richtungsvektor, die „Schwarmachse“ zugeordnet werden kann, daß jedoch die Achsen benachbarter Schwärme nicht unbedingt kleine Winkel einschließen müssen und daher Zustände in einer kristallinen Flüssigkeit auftreten können, in denen die Schwarmachsen unstetig im Raum verteilt sind.

Wie man sieht, schließt die Schwarmtheorie durchaus nicht aus, daß die Richtung der Schwarmachsen sich in Dimensionen, die groß gegen die Schwarmdimensionen sind, stetig mit dem Orte ändert und sie steht daher in diesem Punkte mit der Kontinuums- theorie nicht im Widerspruch, sofern die Schwarmdimensionen auch gegenüber mikroskopischer Beobachtung klein erscheinen. Der einzige Widerspruch besteht demnach darin, daß nach der Schwarm- theorie ein kristallin-flüssiger Zustand *möglich* ist, bei dem die Schwarmachsen willkürlich im Raum orientiert sind, während die Kontinuums- theorie dies ausschließt. Aber auch dieser Widerspruch ist nur ein scheinbarer und nur durch die nicht immer ganz klare Terminologie bedingt. In der Tat darf man sich nämlich einen Schwarm durchaus nicht wie ein streng abgeschlossenes Gebilde, etwa wie ein Kolloidteilchen, und die kristalline Flüssigkeit wie ein disperses System vorstellen. Wir müssen vielmehr annehmen, daß die Parallelordnung der Molekülachsen, die durch die Kräfte zwischen den benachbarten Molekülen hervorgerufen wird, nur im zentralen Teil des Schwarmes, seinem „Kern“ mit großer Annäherung erfüllt ist, daß aber immer stärkere Abweichungen von der Schwarmachsen- richtung vorkommen, je weiter ein Molekül gegen den Rand des Schwarmes liegt. Dieser „Rand“ ist jedoch ebensowenig scharf defi- niert wie etwa die „Grenze“ der Atmosphäre oder die „Dicke“ einer Ionenwolke im Sinne der Debye-Hückelschen Theorie; benach- barte Schwärme haben keine scharfe Grenze gegeneinander, gehen vielmehr sozusagen kontinuierlich ineinander über. Auch gehören nicht dauernd die gleichen Moleküle zu einem und demselben Schwarm, sondern sie schließen sich durch den Einfluß der Wärme- bewegung einmal dem, einmal jenem Schwarm inniger an. Selbst wenn daher Zustände vorkommen, in denen die Schwarmachsen be- nachbarter Schwärme große Winkel miteinander einschließen, so steht doch nichts im Wege, anzunehmen, daß sich beim Übergang von einem Schwarm zum benachbarten der Orientierungsvektor im Sinne der Kontinuums- theorie stetig mit dem Orte ändert, sofern die Schwarmdimensionen groß sind gegenüber den Gebieten, die zur

Definition des Orientierungsvektors nach der Kontinuumstheorie dienen.

Wie man sieht, verschwinden die Gegensätze zwischen den beiden Theorien über den flüssig-kristallinen Zustand völlig, wenn die Schwarmdimensionen den beiden oben formulierten Forderungen entsprechen, d. h. zwischen den beiden angegebenen Schranken liegen. Dies wäre in der Tat der Fall, wenn diese Dimensionen in der Größenordnung der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes lägen. Denn in diesem Falle sind sie tatsächlich klein gegen die Dimensionen der Strukturen, die man bei schwacher mikroskopischer Vergrößerung erkennt und sie sind groß gegen solche Gebiete, in denen die Feldgrößen der Makrophysik noch hinlänglich exakt definiert sind. Zur Begründung unserer einheitlichen Auffassung vom Wesen der flüssigen Kristalle kommt also alles darauf hinaus, festzustellen, ob wirklich in diesen Gebieten Schwärme von den erwähnten Dimensionen nachzuweisen sind.

Die Möglichkeit für diese Prüfung der Theorie liegt in der Beobachtung derjenigen Erscheinungen, die durch die thermischen Schwankungen der Schwärme hervorgerufen werden. Wären die Schwärme streng abgeschlossene Gebilde, so würden sie bekanntlich eine Brownsche Bewegung ausführen müssen, und zwar sowohl eine Translations- als auch eine Rotationsbewegung. Nun ist ja nach dem oben Gesagten diese Abgeschlossenheit nicht vorhanden; dennoch wird jedenfalls eine Schwankungserscheinung auftreten müssen, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Achsen der Moleküle in Lineardimensionen von der Größenordnung der Schwarmdurchmesser *gemeinsam* Richtungsschwankungen ausführen. Durch die quantitative Beobachtung der hierdurch bedingten Erscheinungen muß sich dann der Schwarmdurchmesser bestimmen lassen. Im folgenden soll gezeigt werden, daß Abschätzungen auf Grund ganz verschiedener Beobachtungen die gleiche Größenordnung für die Schwarmdurchmesser ergeben, und zwar in der Tat die Größenordnung der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes, wodurch unsere oben geäußerte Ansicht, daß ein wirklicher Widerspruch zwischen der Kontinuumstheorie und der Schwarmtheorie der flüssigen Kristalle nicht besteht, sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

2. Bevor wir die Methoden zur Berechnung der Schwarmdimensionen besprechen, sollen noch einige Erwägungen mitgeteilt werden, die unsere Auffassung vom Wesen der flüssigen Kristalle zu stützen geeignet sind.

Es wird mitunter von den Anhängern der Kontinuumstheorie der Standpunkt vertreten, als ob für den flüssig-kristallinen Zustand

das Bestehen *ausgedehnter*, optisch einheitlicher Gebiete kennzeichnend wäre. Abgesehen davon, daß sich diese Definition natürlich prinzipiell überhaupt nicht scharf aussprechen läßt, da man durchaus nicht sagen kann, wann ein Gebiet noch „ausgedehnt“ ist und wann schon nicht mehr, muß man sie auch im Hinblick auf die Analogie zum kristallin-festen Zustand ablehnen. Einem festen Körper spricht man doch den Kristallzustand stets zu, wenn ein Kristallgitter vorhanden ist, unabhängig davon, ob es sich um einen Einkristall handelt oder um einen Polykristall, der aus mikroskopisch kleinen Kriställchen besteht, wofür nur die Dimensionen dieser Kriställchen groß gegenüber der Gitterkonstanten des Kristallgitters ist. Auch ist es bekannt, daß sich optisch einheitliche Gebiete in kristallinen Flüssigkeiten nur in Schichten von wenigen Hundertstel Millimeter zwischen parallelen Wänden erzielen lassen, die auf die Achsen der Moleküle eine bestimmte, orientierende Wirkung ausüben, daß jedoch diese Erscheinung verschwindet, wenn man durch geeignete Behandlung der Wand diese Orientierungswirkung derselben vernichtet und ferner, wenn die Dicke der Flüssigkeitsschicht hinlänglich groß ist.

Auf Grund zahlreicher Erfahrungen weiß man ferner heute mit ziemlicher Sicherheit, daß alle, also auch die isotropen Flüssigkeiten, eine Zwischenstellung zwischen den Gasen und den Festkörpern einnehmen, indem die Moleküle in ihnen in größerer Anzahl zu Gebilden zusammengeschlossen sind, die gegeneinander mehr oder weniger frei beweglich sind, innerhalb derer jedoch die Moleküle ebenso wie in den Festkörpern nur kleine Schwingungsbewegungen ausführen können. Diese Gebilde werden als „Schwärme“ oder als „Kybotaktische Gruppen“ bezeichnet<sup>1)</sup>. Sie werden bei Annäherung an den kritischen Zustand immer kleiner, machen sich aber auch noch in ihm und in seiner unmittelbaren Umgebung im Gaszustand bemerkbar<sup>2)</sup>. Es ist also kaum zu bezweifeln, daß auch die kristallinen Flüssigkeiten aus solchen Schwärmen bestehen und sich nur insofern von den isotropen Flüssigkeiten unterscheiden, als die Moleküle in den Schwärmen, wie erwähnt, annähernd parallel gelagert sind und diese infolge der durch die Parallellagerung bedingten Vergrößerung der gegenseitigen Kräfte größere Dimensionen haben als in den normalen Flüssigkeiten.

Ein weiterer Umstand, der für die reale Existenz der Schwärme spricht, ist die Tatsache, daß unter der Wirkung von Volumenkräften

1) Vgl. u. a. G. W. Stewart, Phys. Rev. **37**. S. 9. 1931; P. Debye, Bull. Acad. Roy. Belg. **21**. S. 166. 1935.

2) L. S. Ornstein u. F. Zernike, Proc. Amsterdam **17**. S. 793. 1914.

auf eine kristalline Flüssigkeit in ihr „Verbiegungen“ und „Verdrillungen“ hervorgerufen werden, die durch bestimmte stetige Ortsfunktionen des Richtungsvektors beschrieben werden können, eine Tatsache also, die von den Verfechtern der extremen Kontinuums-theorie meist als das stärkste Argument für die Richtigkeit ihrer Auffassung herangezogen wird. Wir betrachten als Beispiel den Fall eines magnetischen Feldes, das wegen der magnetischen Anisotropie der flüssigen Kristalle eine Richtwirkung auf ihre Volumenelemente ausübt. Sind  $\mu_1$  und  $\mu_2$  die Permeabilitäten in der Achsenrichtung und senkrecht darauf und ist  $\varphi$  der Winkel, den die Achsenrichtung mit der Richtung des Feldes vom Betrag  $H$  einschließt, so ist das auf ein Flüssigkeitsteilchen vom Volumen  $v$  ausgeübte Drehmoment bekanntlich gleich  $v H^2 (\mu_1 - \mu_2) \sin \varphi \cdot \cos \varphi$ .

Nach Zocher<sup>1)</sup> stellt sich der gegenseitigen Verdrehung der Volumenelemente eine Art elastischer Kraft entgegen, die einem Gesetz von der Gestalt des Hookeschen gehorchen soll. Für den Gleichgewichtszustand leitet er die folgende Differentialgleichung ab:

$$(1) \quad \frac{d^2 \varphi}{dx^2} = - \frac{1}{\alpha} H^2 (\mu_1 - \mu_2) \sin \varphi \cos \varphi,$$

worin  $\alpha$  eine für das elastische Verhalten der Substanz charakteristische Konstante sein soll, die die Dimension einer Kraft hat.

Nach van Wyk<sup>2)</sup>, der auf dem Boden der Schwarmtheorie steht, soll die Wirkung des Feldes in der Ausübung eines Drehmomentes auf die Schwärme vom Volumen  $v$  als Ganzes bestehen und das Gleichgewicht dadurch bewirkt werden, daß benachbarte Schwärme aufeinander Richtwirkungen ausüben, die bestrebt sind, die Schwarmachsen parallel zu stellen; diese Richtwirkung soll mit zunehmender Entfernung zwischen zwei Schwärmen rasch abnehmen. Auf Grund dieser Annahme leitete van Wyk die folgende Differentialgleichung für den Gleichgewichtszustand ab:

$$(2) \quad A \frac{d^2 \varphi}{dx^2} = - v H^2 (\mu_1 - \mu_2) \sin \varphi \cos \varphi,$$

worin nun  $\varphi$  den Winkel zwischen Schwarmachse und Feldrichtung bedeutet,  $v$ , wie erwähnt, das Schwarmvolumen und  $A$  eine für die Substanz charakteristische Konstante, die mit den Richtkräften zwischen den Schwärmen zusammenhängt.

1) H. Zocher, Phys. Ztschr. 28. S. 790. 1927; Trans. Far. Soc. 29. S. 945. 1933.

2) A. van Wyk, Ann. d. Phys. [5] 3. S. 879. 1929.



Wie man sieht, sind die Gl. (1) und (2) formal vollkommen identisch, so daß also auch in diesem Punkte zwischen den beiden Theorien völlige Übereinstimmung besteht. Der einzige Unterschied ist der, daß nach der Zocherschen Theorie eine einzige Konstante  $\alpha$  das elastische Verhalten des Körpers beherrscht, nach der van Wykschen Theorie jedoch zwei Konstanten,  $A$  und  $v$ . Nun könnte man meinen, daß dieser Unterschied unwesentlich ist, da in die Gl. (2) ja nur das Verhältnis  $A/v$  eingeht. Dem ist aber nicht so, denn hier handelt es sich letzten Endes um die theoretische Begründung der Gl. (1) und (2). Und da muß man gegen die Zochersche Auffassung den Einwand erheben, daß eine Materialkonstante von der Dimension einer Kraft unmöglich primärer Natur sein kann. Denn die bloße Angabe einer Kraft ist sinnlos für die Beschreibung irgendwelcher Eigenschaften eines Materials, wenn wir nicht gleichzeitig der Definition hinzufügen, von welcher Art die Wirkung dieser Kraft sein soll: ob sie sich auf ein lineares, oder ein flächenhaftes, oder räumliches Gebilde von bestimmter Ausdehnung bezieht. Ebenso gibt es zwar Materialkonstanten von der Dimension einer Energiedichte (z. B. den Elastizitätsmodul), aber keineswegs solche von der Dimension einer Energie. Die Zochersche Konstante  $\alpha$  kann demnach nicht primärer Natur sein, sie muß sich vielmehr aus der Kombination von mindestens zwei anderen Konstanten ergeben, von denen zumindest eine von der Dimension einer für die Substanz charakteristischen Länge ist. Diese Länge kann aber sicher nichts anderes sein als die Linearabmessung räumlicher Gebiete, in die die Substanz zerfällt, d. h. der Schwärme, womit unsere oben aufgestellte Behauptung erwiesen erscheint.

3. Wir wollen nun, wie wir eingangs ankündigten, eine Abschätzung der Schwarmdimensionen auf Grund der Beobachtung von Erscheinungen versuchen, die durch die thermischen Schwankungen der Schwärme hervorgerufen werden. Eine solche Erscheinung ist sicherlich die Beeinflussung der DEK. flüssiger Kristalle durch magnetische Felder. Wenn auch, wie wir im nächsten Abschnitt noch zeigen werden, dieser Effekt, genau genommen, nicht, wie es Ornsteins Theorie entsprechen würde, ausschließlich durch die thermischen Orientierungsschwankungen der Schwärme zustande kommen dürfte, sondern auch noch der Zochersche Verbiegungseffekt in Betracht gezogen werden müßte, so erhält man doch zumindest größenordnungsmäßig richtige Ergebnisse nach der Ornsteinschen Theorie allein und ohne Berücksichtigung des Zocherschen Effektes, da, wie in 4. bewiesen werden soll, die Rolle der thermischen Schwankungen die weitaus überragende ist.

Nun folgt nach Fréedericksz und Repiewa<sup>1)</sup> auf Grund der Messungen von Kast<sup>2)</sup> nach der Ornsteinschen Theorie für p-Azoxyanisol der Wert  $v$  ( $\mu_1 - \mu_2$ ) =  $1,8 \cdot 10^{-20}$ . Da nach Messungen von Foëx und Royer<sup>3)</sup> ( $\mu_1 - \mu_2$ ) die Größenordnung  $1,6 \cdot 10^{-6}$  hat<sup>4)</sup>, folgt für das Schwarmvolumen  $v = 12 \cdot 10^{-15}$  oder für den Schwarmdurchmesser größenordnungsmäßig  $\xi = 3 \cdot 10^{-5}$  cm.

Weitere Abschätzungsmöglichkeiten ergeben sich aus der Beobachtung des Mauguinschen Funkelphänomens<sup>5)</sup>, das unmittelbar auf den thermischen Schwankungen der Schwarmachsen beruht und worüber eine eingehende Untersuchung in der vorstehenden Arbeit von H. Tropper vorliegt. Nach den Beobachtungen dieses Autors zeigt eine Momentaufnahme einer Schicht der untersuchten kristallinen Flüssigkeit von etwa 0,05 cm Dicke eine körnige Helligkeitsverteilung mit Körnern von rund  $1,5 \cdot 10^{-3}$  cm Durchmesser. Man könnte zunächst meinen, daß dies auch gleichzeitig der Durchmesser der Schwärme sein sollte, die durch ihre Brownsche Rotationsbewegung das Funkeln bewirken. Dem kann jedoch nicht so sein, da die von dem gleichen Autor durchgeführte Messung der Schwankungsgeschwindigkeit Werte ergibt, die viel zu groß sind, als daß sie auf Grund der Theorie der Brownschen Rotationsbewegung mit Schwärmen von dieser Größe vereinbar wären. Hiervon wird weiter unten noch die Rede sein.

Wir müssen uns vielmehr vorstellen, daß die beobachtete Helligkeitsverteilung im Gesichtsfeld dadurch zustande kommt, daß das Licht auf seinem Wege durch die Schicht sehr viele Schwärme zu passieren hat. Nun ist ein Schwarm, wie wir weiter oben ausgeführt haben, keineswegs optisch homogen, und die einzelnen Schwärme gehen auch ineinander kontinuierlich über. Infolge der Schwarmstruktur bekommt also die Flüssigkeit optisch die Eigenschaften eines trüben Mediums, wenn die Schwarmdimensionen mit der Wellenlänge des Lichtes vergleichbar sind. Daß die kristallinen Flüssigkeiten nun wirklich trübe sind und das Licht seitlich zerstreuen, ist sattsam bekannt. Die dadurch bewirkte Durchlässigkeits-

1) V. Fréedericksz u. A. Repiewa, Ztschr. f. Phys. **42**. S. 532. 1927.

2) W. Kast, Ztschr. f. Phys. **42**. S. 81. 1927; Ann. d. Phys. **83**. S. 391. 1927.

3) G. Foëx u. L. Royer, Compt. rend. **180**. S. 1912. 1925; V. Fréedericksz u. V. Zwetkoff, Acta Physicochimica U. S. S. R. [III] **6**. S. 895. 1935.

4) In einigen älteren Arbeiten von Ornstein und anderen Autoren ist hier ein Fehler unterlaufen, da dort irrtümlich für diese Zahl der Wert  $5 \cdot 10^{-4}$  angegeben ist.

5) Ch. Mauguin, Compt. rend. **154**. S. 1359. 1912.

verminderung mit wachsender Schichtdicke ist von Ornstein<sup>1)</sup> und seinen Schülern eingehend experimentell untersucht worden, und die Ergebnisse stehen mit der Schwarmtheorie in ausgezeichneter Übereinstimmung. Da die Lichtstreuung durch die Zusammenwirkung der unregelmäßig verteilten und unregelmäßig orientierten Schwärme zustande kommt, da es sich also um ein statistisches Phänomen handelt, wird man nach den allgemeinen Prinzipien der physikalischen Statistik das Auftreten einer Schwankungserscheinung zu erwarten haben; d. h. es muß die Lichtintensität im Gesichtsfeld räumlichen und zeitlichen Schwankungen unterliegen. Bei sehr großer Schichtdicke werden diese Schwankungen verschwindend klein sein, bei einer Schichtdicke  $d$  jedoch, die nicht allzu groß gegen die Schwarmdurchmesser  $\xi$  ist, müssen die Schwankungen beobachtbar sein und sich als Funkelphänomen äußern.

Wäre die Schichtdicke gleich  $\xi$ , dann müßte die Körnung ebenfalls die Größenordnung  $\xi$  haben. Beim Durchlaufen einer Schichtdicke  $d = n \cdot \xi$  werden die Körner nicht  $n$ mal so groß, sondern, da es sich um eine Zusammensetzung von zufälligen Abweichungen handelt, nach den Prinzipien der Fehlerrechnung bloß  $\sqrt{n}$  mal so groß. Wir haben also Korndurchmesser von der Größenordnung  $\delta = \sqrt{n} \cdot \xi = \sqrt{d} \cdot \xi$  zu erwarten. Aus den oben angegebenen Werten  $d = 0,05$ ,  $\delta = 1,5 \cdot 10^{-8}$  ergibt sich demnach ein Schwarmdurchmesser der Größenordnung  $\xi = 4 \cdot 10^{-5}$  cm, der mit dem aus dem DEK-Effekt berechneten ausgezeichnet übereinstimmt.

Wie wir weiter oben erwähnten, hat Tropper auch die Schwankungsgeschwindigkeit des Funkelphänomens gemessen. Er beobachtete, nach welcher Zeit im Mittel auf eine Phase extremer Dunkelheit an einer Stelle des Gesichtsfeldes die normale, mittlere Helligkeit an der gleichen Stelle folgt und fand dafür bei einer Temperatur von  $178^\circ\text{C}$  einige Zehntel Sekunden. Da die Helligkeitsschwankungen durch die Orientierungsschwankungen der Schwärme zustande kommen, muß diese Zeit vergleichbar sein mit der Zeit, innerhalb der sich infolge der Brownschen Rotationsbewegung die Schwarmorientierungen vollständig verändern, d. h. infolge dieser Bewegung eine Winkeländerung in der Größenordnung von  $90^\circ$  eingestellt hat. Nach Einstein<sup>2)</sup> gilt für das mittlere Quadrat der Winkeländerung  $\Delta\alpha$  in der Zeit  $t$  bei der Brownschen Rotations-

1) W. de Braaf u. L. S. Ornstein, Kolloid-Beihfte 44. S. 427. 1936; R. Riwlin, Diss. Utrecht 1923; Arch. néerl. Sci. exact. natur. 7. S. 95. 1924.

2) A. Einstein, Ann. d. Phys. 17. S. 549. 1905.

bewegung einer Kugel vom Radius  $r$  in einem Medium mit der Viskosität  $\eta$  die Formel

$$(\Delta\alpha)^2 = \frac{1}{4\pi\eta r^3} \cdot kT \cdot t,$$

die man wohl auch auf unseren Fall, da es sich ja nur um eine Abschätzung der Größenordnung handelt, unbedenklich anwenden kann. Setzt man hierin  $t = 0,1$  sec und  $\Delta\alpha = \frac{\pi}{2}$ , so ergibt sich für den Kugeldurchmesser  $\xi = 2r$  ein Wert von rund  $4 \cdot 10^{-5}$  cm. Wir kommen also auch auf Grund der Messung der Schwankungsgeschwindigkeit des Funkelphänomens wieder auf einen Wert für den Schwarmdurchmesser, der mit den oben angegebenen vorzüglich übereinstimmt.

Eine weitere Abschätzung beruht auf der folgenden Beobachtung von Tropper. Er hat gefunden, daß sich die Helligkeitsverteilung im Gesichtsfeld durch eine Gauss'sche Funktion darstellen läßt, und daß die Streuung dieser Verteilung sich in gesetzmäßiger Weise bei Änderung der Temperatur und der magnetischen Feldstärke eines zur Blickrichtung parallelen Feldes verändert. Es zeigte sich, daß das Präzisionsmaß der Gaussverteilung für  $H = 0$  und  $T = 178^\circ \text{C}$  dasselbe ist wie für  $H = 500$  und  $T = 164^\circ \text{C}$ , daß also eine Temperaturzunahme um  $14^\circ \text{C}$  die Streuung in gleicher Weise vergrößert wie eine Abnahme der Feldstärke von 500 Gauss auf Null. Nun entspricht allgemein einer Änderung  $\Delta H$  der Feldstärke eine Änderung  $\Delta[(\mu_1 - \mu_2)vH^2] = 2(\mu_1 - \mu_2)vH \Delta H$  der potentiellen Energie eines Schwarmes, die äquivalent ist einer Änderung  $-k \Delta T$  der Wärmeenergie. Es gilt also größenordnungsmäßig

$$2(\mu_1 - \mu_2)vH \Delta H = -k \Delta T.$$

Setzt man hierin gemäß dem oben Gesagten die Werte

$H = -\Delta H = 500$ ,  $\Delta T = 14$ ,  $k = 1,4 \cdot 10^{-16}$  und  $(\mu_1 - \mu_2) = 1,6 \cdot 10^{-6}$  ein, so ergibt sich ein Schwarmvolumen von  $2,5 \cdot 10^{-16}$  und ein Schwarmdurchmesser  $\xi = 2 \cdot 10^{-5}$  cm.

Wie man sieht, ergeben sich nach vier völlig voneinander unabhängigen Methoden übereinstimmend für den Schwarmdurchmesser Werte zwischen  $2 \cdot 10^{-5}$  und  $4 \cdot 10^{-5}$  cm, so daß an der Realität von Schwärmen dieser Größenordnung in flüssigen Kristallen füglich nicht gezweifelt werden kann. Wir sehen weiter, daß dieser Wert tatsächlich in der Größenordnung der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes liegt, so daß unsere eingangs für die Verträglichkeit der Kontinuum- und Schwarmtheorie der flüssigen Kristalle aufgestellte Forderung erfüllt ist.

4. Es bliebe die Frage zu untersuchen, wieso der übliche Formalismus, der in den beiden Theorien zur Beschreibung des gleichen Effektes verwendet wird, ein gänzlich verschiedener ist, obwohl nach dem vorstehenden der physikalische Inhalt beider Theorien absolut identisch ist. Dies rührt daher, daß die Kontinuum- und die Schwarmtheorie eigentlich als Approximationen aufzufassen sind, aber als Annäherungen, die von verschiedenen Grenzfällen ausgehen. Es existieren in den flüssigen Kristallen unzweifelhaft zwei entgegengerichtete Tendenzen: die zur Parallelstellung aller Molekülachsen und die desorientierende der Wärmebewegung. Die Kontinuumtheorie sieht in der ersten den entscheidenden Faktor; formal wird die Behandlung aller Effekte stets zu Differentialgleichungen vom Typus (1) oder (2) führen. Wir wählen die Gestalt (2), in der direkt die jeweils wirkenden Drehmomente eingesetzt werden können. Wenn durch irgendeinen äußeren Einfluß, ein Feld oder eine mechanische Kraft, ein Drehmoment  $D(\varphi)$  erzeugt wird, ist die Gleichgewichtsbedingung

$$(2^*) \quad A \frac{d^2 \varphi}{dx^2} = D(\varphi)$$

( $\varphi$  ist wieder der Winkel, den die Achsenrichtung mit der der äußeren Kraft einschließt). Die thermischen Schwankungen sind also unterdrückt. — In der Schwarmtheorie dagegen geht man gewöhnlich vom Boltzmannschen Prinzip aus und berechnet die wahrscheinlichste Winkelverteilung infolge der Wärmebewegung und daraus die Mittelwerte der gesuchten Größen, berücksichtigt aber nur die Arbeit, die nötig ist, um den Schwarm um einen Winkel  $\varphi$  gegen die äußere Kraft zu verdrehen, und nicht auch die Richtkräfte der benachbarten Schwärme. Eine konsequente Theorie müßte natürlich beide Einflüsse enthalten; es wäre dann gleichgültig, von welchem Formalismus man ausgeht. In der obestehenden Gl. (2\*) zum Beispiel müßte man zu dem „äußeren“ noch ein „zufälliges“ Drehmoment  $\Theta(\varphi)$  addieren, das die thermischen Schwankungen erzeugt. Die Gleichgewichtsbedingung wäre dann

$$(3) \quad A \frac{d^2 \varphi}{dx^2} = D(\varphi) + \Theta(\varphi)$$

und das Ergebnis offenbar um so mehr verschieden von dem der Kontinuumtheorie, je größer der Anteil der Wärmebewegung ist. Nehmen wir als Beispiel den Fall der Beschreibung des dielektrischen Verhaltens einer kristallinen Flüssigkeit im Magnetfeld. Hier hätten wir für  $D(\varphi)$  den in 2. angegebenen Ausdruck

$$v H^2 (\mu_1 - \mu_2) \sin \varphi \cdot \cos \varphi$$

einzuführen. Während die reine Kontinuumtheorie den Effekt durch

einen Parameter  $\frac{H^2(\mu_1 - \mu_2)}{kT}$  beschreibt und die Schwarmtheorie durch  $\frac{v H^2(\mu_1 - \mu_2)}{kT}$ , muß, wie man aus (3) leicht einsieht, die konsequente Theorie beide Parameter in gleicher Weise enthalten. Die Frage, welche der beiden Theorien die angemessenere Beschreibung der Verhältnisse liefert, läuft demnach auf einen Vergleich der beiden Parameter hinaus; ist das Verhältnis

$$\frac{H^2(\mu_1 - \mu_2)}{kT} : \frac{v H^2(\mu_1 - \mu_2)}{kT} = \frac{kT}{A}$$

klein gegen eins, spielt also die Wärmebewegung gegenüber den Orientierungskräften keine Rolle, so wird offenbar die Kontinuums- theorie die angemessenere Beschreibung und die besseren Ergebnisse liefern, im entgegengesetzten Falle die Schwarmtheorie. Nun hat dieser dritte Parameter  $kT/A$  die Dimension einer reziproken Fläche, oder der Ausdruck  $\sqrt{A/kT}$  die einer Länge, und er muß demnach eine Art „charakteristischer Länge“ für die kristalline Flüssigkeit vorstellen. Die einzige Größe von der Dimension einer Länge, die hier überhaupt vorkommt, ist aber der Schwarmdurchmesser; man wird also vermuten, daß diese beiden Längen in Verbindung zu setzen sein werden. Daß dies in der Tat stimmt, zeigt die folgende Überlegung: wir wollen die mittlere Änderung der Orientierung in der Flüssigkeit untersuchen, wenn keinerlei äußere Einwirkungen vorhanden sind. Gl. (3) reduziert sich dann auf

$$(3^*) \quad A \frac{d^2 \varphi}{dx^2} = \Theta(\varphi).$$

Wir multiplizieren mit  $\frac{2}{A} \frac{d\varphi}{dx}$  und erhalten

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{d\varphi}{dx} \right)^2 = \frac{2}{A} \Theta \frac{d\varphi}{dx} = \frac{2}{A} \frac{d(E(\varphi))}{dx},$$

wobei  $E(\varphi)$  die potentielle Energie des um den Winkel  $\varphi$  gegenüber den Nachbarschwärmen verdrehten Flüssigkeitsvolumens bedeutet. Durch Integration erhalten wir

$$\left( \frac{d\varphi}{dx} \right)^2 = \frac{2}{A} E(\varphi) + \text{const}$$

oder im Mittel

$$\left( \frac{d\varphi}{dx} \right)^2 = \frac{kT}{A}$$

und daraus für die gesuchte Orientierungsänderung angenähert

$$(4) \quad \frac{d\varphi}{dx} = \sqrt{\frac{kT}{A}}.$$

Nun ist aber nach unserer obenstehenden Definition der „Schwarm“ nichts anderes als das Gebiet, innerhalb dessen sich die Orientierung



im Mittel um einen so wesentlichen Betrag ändert, daß man nicht mehr von annähernd paralleler Lage der Molekülachsen reden kann. Da wir in 3. die Größe der Schwärme zu etwa  $3 \cdot 15^{-5}$  cm ermittelt haben, werden wir sagen, daß längs einer Strecke  $dx$  von diesem Betrag eine Orientierungsänderung  $d\varphi$  von der Größenordnung 1 stattfindet; diese Werte in (4) eingesetzt, ergeben für das gesuchte Verhältnis

$$\sqrt{\frac{kT}{A}} \sim 10^4 - 10^5 [\text{cm}^{-1}].$$

Nun ist aber  $kT/A$  gerade die Größenordnung des in der Kontinuums-  
theorie vernachlässigten Gliedes, das den Einfluß der Wärmebewegung vermittelt. Man erkennt dies leicht, wenn man (3) auf die Form von (1) bringt und die gleichen Operationen wie mit (3\*) ausführt: das zweite Glied  $\Theta(\varphi)$  in (3) liefert dann gerade wieder einen Term  $kT/A$ . Man sieht daher, daß man die thermische Desorientierung nur zur Behandlung solcher Effekte vernachlässigen darf, bei denen in Gl. (1) nach der Kontinuums-  
theorie der Term auf der rechten Seite einen Zahlenwert  $\gg 10^{10}$  erreicht! Bei den wichtigsten und meistbehandelten Effekten trifft das nicht zu; so entspräche z. B. der Einfluß eines Magnetfeldes erst bei extrem hohen Feldstärken dieser Bedingung. Für die üblichen Felder von einigen tausend Gauss werden dagegen die orientierende Wirkung des Magnetfeldes und die desorientierende der Wärmebewegung gerade ungefähr gleiche Beträge erreichen. Zur Berechnung dieser Effekte kann man also die thermischen Schwankungen nicht unterdrücken, und da der Formalismus der Kontinuums-  
theorie dies tut, können seine Ergebnisse keine gute Näherung sein.

Es muß aber nochmals darauf hingewiesen werden, daß nach dem Obenstehenden zwar der Formalismus der Schwarmtheorie die besseren Ergebnisse liefern wird, daß aber, da der physikalische Inhalt der beiden Theorien überhaupt keine Verschiedenheiten aufweist, es zweifellos verfehlt wäre zu schließen, eine der beiden Theorien sei „richtig“ und die andere „falsch“. Wenn wir in dieser Arbeit also versucht haben, die reale Existenz von Schwärmen von der Größenordnung  $10^{-5}$  cm zu beweisen, so soll das nicht die Kontinuums-  
theorie widerlegen und der Schwarmtheorie zum Siege verhelfen, sondern gerade aufweisen, wie sich der Gegensatz zwischen den beiden viel umstrittenen Theorien in Nichts auflösen läßt.

#### Zusammenfassung

1. Es wird gezeigt, daß die von verschiedenen Forschern vorgeschlagenen Theorien der flüssigen Kristalle, die „Kontinuum“- und die „Schwarmtheorie“, nicht in tatsächlichem Gegensatz zu-

einander stehen, sondern gänzlich ineinander aufgehen, wenn die Schwarmdimensionen zwar klein gegen die mikroskopischer Beobachtung zugänglichen Dimensionen, aber groß gegen die zur Definition der makroskopischen Feldgrößen nötigen Gebiete sind, also etwa von der Größenordnung der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes.

2. Eine Reihe weiterer, sehr allgemeiner Argumente werden angegeben, die für die Existenz von Schwärmen in flüssig-kristallinen Stoffen sprechen, und es wird darauf hingewiesen, daß sich die von der Kontinuumtheorie der mathematischen Behandlung der meisten Effekte zugrundegelegte Differentialgleichung auch in der Schwarmtheorie ergibt. Dabei ist die Ableitung dieser Gleichung aus der Schwarmtheorie insofern logisch korrekter, als sie einem Einwand nicht unterliegt, den man gegen die Zochersche Gleichung erheben kann: daß sie nämlich eine einzige Materialkonstante, die die Dimension einer Kraft hat, einführt — was physikalisch nicht recht sinnvoll ist.

3. Aus älteren Messungen über die DEK. von flüssigen Kristallen und den neueren Ergebnissen von Tropper über den Mauguinschen Funkeffekt werden auf vier unabhängigen Wegen Werte für den Schwarmdurchmesser berechnet, die untereinander gut übereinstimmen und außerdem gerade der in 1. gestellten Bedingung genügen.

3. Es wird gezeigt, daß es für die Behandlung aller praktisch in Frage kommenden Effekte unkorrekt ist, die desorientierende Wirkung der Wärmebewegung zu unterdrücken, wie es im üblichen Formalismus der Kontinuumtheorie geschieht, und daß daher die Ergebnisse der Schwarmtheorie, die den thermischen Schwankungen Rechnung tragen, als bessere Annäherung zu gelten haben. Eine exakte Theorie müßte natürlich beide Effekte in gleicher Weise berücksichtigen.

Prag, im Juli 1937.

(Eingegangen 17. Juli 1937)